

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Ivan Drnas**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec, dipl. ing.

Student:

Ivan Drnas

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP-2016-06-6000 *Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije* (WECOR).

Zahvaljujem se svome mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na savjetima i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem se i Ivani Sever mag. appl. chem. na ukazanoj pomoći i savjetima.

Ivan Drnas



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **IVAN DRNAS** Mat. br.: **0035192985**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Klizno trošenje kompozitne aluminij oksid - cirkonij oksid keramike**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Sliding wear of alumina - zirconia composite ceramics**

Opis zadatka:

Miješanjem keramičkih prahova u početnoj fazi oblikovanja moguće je proizvesti kompozitnu aluminij oksid - cirkonij oksid keramiku koja pokazuje bolja svojstva u odnosu na monolitnu aluminij oksidnu, odnosno cirkonij oksidnu keramiku.

U radu je potrebno:

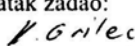
- 1) opisati postupke oblikovanja te navesti primjenu kompozitne aluminij oksid - cirkonij oksid keramike,
- 2) objasniti proces kliznog trošenja na primjeru tribosustava disk – kočiona pločica,
- 3) usporediti materijale za izradu diskova i kočionih pločica te načine njihova ispitivanja,
- 4) izraditi uzorke kompozitne aluminij oksid - cirkonij oksid keramike,
- 5) ispitati raspoloživim metodama klizno trošenje kompozitne keramike.

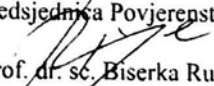
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
15. studenog 2018.

Rok predaje rada:  
17. siječnja 2019.

Predviđeni datum obrane:  
23. siječnja 2019.  
24. siječnja 2019.  
25. siječnja 2019.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Krešimir Grilec

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA .....	VI
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA.....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY.....	IX
1.UVOD.....	1
2. MATERIJALI TEHNIČKE KERAMIKE .....	2
2.1.Dobivanje tehničke keramike.....	4
2.1.1Priprava praha.....	4
2.1.2.Oblikovanje keramike.....	5
2.1.3.Sinteriranje.....	13
2.1.4.Završna obrada.....	14
2.2. $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramika.....	15
2.2.1.Dobivanje $\text{Al}_2\text{O}_3$ praha.....	15
2.2.2.Svojstva i primjena .....	17
2.3. $\text{ZrO}_2$ keramika.....	20
2.3.1.Dobivanje $\text{ZrO}_2$ praha.....	20
2.3.2.Svojstva i primjena.....	20
2.4.Kompozitna $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ keramika.....	23
2.4.1.Svojstva i primjena kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ keramike.....	25
3.TRIBOLOGIJA.....	28
3.1.Trenje.....	28
3.2.Trošenje.....	31

<b>3.3.Procesi trošenja.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.1.Klizno trošenje na primjeru tribosustava disk – kočna pločica.....</b>	<b>39</b>
<b>4.MATERIJALI ZA IZRADU KOČNIH PLOČICA I KOČNIH DISKOVA.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1. Načini ispitivanja tribosustava disk – kočna pločica.....</b>	<b>46</b>
<b>5.EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1.Priprava uzoraka.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1.1.Vaganje i priprava sirovina.....</b>	<b>50</b>
<b>5.1.2.Lijevanje u kalupe te obrada i mjerenje svojstava sirovca.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.3.Sinteriranje.....</b>	<b>57</b>
<b>5.2.Tribološka ispitivanja.....</b>	<b>60</b>
<b>6.ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA.....</b>	<b>63</b>
<b>7.ZAKLJUČAK.....</b>	<b>71</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>72</b>

## POPIS SLIKA

Slika 1. Dvostrano suho prešanje [7].....	6
Slika 2. Izostatičko prešanje [8] .....	7
Slika 3. Ekstrudiranje keramičkog sirovca [9] .....	8
Slika 4. Injekcijsko lijevanje [10] .....	9
Slika 5. Lijevanje keramičke suspenzije [11] .....	9
Slika 6. Lijevanje keramičkih folija [12] .....	10
Slika 7. Faze procesa lijevanja smrzavanjem [13] .....	11
Slika 8. Smjer napredovanja lamela leda u suspenziju [14] .....	12
Slika 9. Lijevanje smrzavanjem [15] .....	12
Slika 10. Shematski prikaz Bayerovog postupka s osnovnim tehnološkim fazama postupka [21] .....	16
Slika 11. Primjeri raznih dijelova napravljenih od $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike [22].....	19
Slika 12. Primjeri dijelova od $\text{ZrO}_2$ keramike [25] .....	23
Slika 13. Zubni implantati od $\text{ZrO}_2$ keramike [25].....	23
Slika 14. Podjela nanokompozita s obzirom na raspored konstituenata [24].....	24
Slika 15. Elektrokirurški uređaj [28].....	27
Slika 16. Dio ventila za bušenje nafte od $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ keramike [29].....	27
Slika 17. Dio ventila od $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ keramike [30].....	27
Slika 18. Mehanizmi abrazivnog trošenja [33].....	32
Slika 19. Faze adhezivnog trošenja [33].....	33
Slika 20. Primjeri djelovanja umora površine kod različitih vrsta materijala [33].....	34
Slika 21. Dijelovi disk kočnice [34].....	39
Slika 22. Snimak površine kočne pločice prije procesa kliznog trošenja pod SEM mikroskopom[36].....	41

Slika 23. Snimak površine kočne pločice poslije procesa kliznog trošenja pod SEM mikroskopom[36] .....	42
Slika 24. Pojava mikropukotina uslijed povišenih temperatura prilikom kliznog trošenja[33].	42
Slika 25. Površina komercijalne kočne pločice pod mikroskopom [38].....	45
Slika 26. Uređaj za FAST metodu ispitivanja [39].....	46
Slika 27. <i>The chase machine</i> [40] .....	47
Slika 28. Inercijski dinamometar [41] .....	48
Slika 29. Digitalna vaga Tehnica ET-1111.....	50
Slika 30. Vaganje disperzanta na analitičkoj vagi Ohaus Analytical plus.....	51
Slika 31. Vaganje PVA veziva na analitičkoj vagi Ohaus Analytical plus.....	51
Slika 32. Miješanje PVA u vodi.....	52
Slika 33. Prebacivanje konstituenta u posudu planetarnog kugličnog mlina.....	53
Slika 34. Postavljanje posude sa suspenzijom u planetarni kuglični mlin Retsch PM 100.....	53
Slika 35. Odvajanje kuglica mlina cijedenjem.....	54
Slika 36. Suspenzija u ultrazvučnoj kupelji.....	54
Slika 37. Uređaj Brookfield DV III- Ultra za mjerenje reoloških svojstava fluida.....	55
Slika 38. Zatvoreni gipseni kalupi sa ulivenom suspenzijom.....	56
Slika 39. Vađenje sirovca iz kalupa.....	57
Slika 40. Sirovci nakon zelene obrade.....	57
Slika 41. Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310.....	57
Slika 42. Režim sinteriranja uzoraka.....	58
Slika 43. Keramički uzorci nakon sinteriranja.....	59
Slika 44. Analitička vaga za mjerenje Arhimedove gustoće Mettler Toledo Jewelry JP.....	59
Slika 45. Uređaj za nestandardizirano ispitivanje kliznog trošenja kočne pločice u radu s diskom.....	60
Slika 46. Analitička vaga Mettler Zurich.....	61
Slika 47. Uređaj za mjerenje faktora trenja.....	61



Slika 48. Komercijalna kočna pločica s izrezanim uzorcima za ispitivanje.....	62
Slika 49. Dijagram ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini pripremljenih 70% tnih suspenzija.....	63
Slika 50. Dijagram ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini suspenzije.....	63
Slika 51. Izgled kontakte površine uzorka monolitne $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike.....	68
Slika 52. Čestice trošenja ispod uređaja za ispitivanja.....	68
Slika 53. Dijagram trošenja pojedinih uzoraka.....	69

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednost svojstava za oksidnu $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramiku [2].....	18
Tablica 2. Vrijednosti svojstava djelomično stabilizirane (PSZ) $\text{ZrO}_2$ keramike [2] .....	22
Tablica 3. Svojstva aluminij oksid - cirkonij oksidne keramike [26].....	26
Tablica 4. Usporedba svojstava sivog lijeva i kompozita na bazi aluminija od kojih se izrađuju kočni diskovi i pločice [37] .....	44
Tablica 5. Vrste materijala i njihov maseni udio u kočnoj pločici [38].....	45
Tablica 6. Udjeli pojedinih konstituenata pri izradi uzoraka monolitne $\text{Al}_2\text{O}_3$ i kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ keramike.....	51
Tablica 7. Izmjerene dimenzije uzorka monolitne $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike prije i poslije sinteriranja i izračunato skupljanje.....	64
Tablica 8. Izmjerene dimenzije uzorka kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ZrO}_2$ keramike prije i poslije sinteriranja i izračunato skupljanje.....	65
Tablica 9. Izmjerene dimenzije uzorka kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ZrO}_2$ keramike prije i poslije sinteriranja i izračunato skupljanje.....	65
Tablica 10. Vrijednosti gustoća uzoraka te vrijednosti viskoznosti i smičnog naprezanja pri smičnoj brzini od $51,44 \text{ s}^{-1}$ za pripremljene uzorke monolitne i kompozitne keramike.....	66
Tablica 11. Promjene mase uzoraka monolitne i kompozitne keramike nakon ispitivanja kliznog trošenja u radu s diskom kočnog sustava.....	67
Tablica 12. Vrijednosti sila i produljenja opruge te izračunate pripadajuće konstante opruge pri baždarenju uređaja.....	69
Tablica 13. Izmjereni faktori trenja te izračunate srednje vrijednosti za svaki od uzoraka.....	70

## POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
$C_p$	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	specifični toplinski kapacitet
$E$	GPa	modul elastičnosti
$e_0$	$\Omega\text{m}$	specifični električni otpor
$F$	N	sila
$F_n$	N	normalna sila
$HV$	-	tvrdća prema Vickersu
$K_{IC}$	$\text{MPam}^{1/2}$	lomna žilavost
$l$	mm	duljina
$M$	Nm	moment sile
$n$	$\text{min}^{-1}$	brzina rotacije
$R_s$	MPa	savojna čvrstoća
$T$	$^{\circ}\text{C}$	temperatura
$t$	min	vrijeme
$\alpha$	$10^{-6}\text{K}^{-1}$	srednja toplinska rastezljivost
$\gamma$	$\text{s}^{-1}$	smična brzina
$\eta$	mPas	viskoznost
$\lambda$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	toplinska vodljivost
$\mu$	-	faktor trenja
$\rho$	$\text{g/cm}^3$	gustoća
$\tau$	Pa	smično naprezanje

## SAŽETAK

Materijali na bazi tehničke keramike nalaze svoju široku primjenu u mnogim tehničkim rješenjima i konstrukcijama. Još uvijek područje istraživanja svojstava i upotrebe keramičkih materijala nije u potpunosti istraženo. Najraširenija njihova primjena je u situacijama gdje vladaju velika mehanička opterećenja, visoke temperature i jako korozijsko djelovanje okolonog medija. Upravo zbog povoljnog ponašanja u takvim uvjetima leži potencijalna upotreba keramičkih materijala u tribosustavu kao što je kočni disk – kočna pločica gdje prevladavaju procesi jakog kliznog trošenja. U radu su izrađeni uzorci monolitne aluminijske oksidne, te kompozitne aluminijske oksidne – cirkonijske oksidne keramike s različitim udjelima konstituenata te su ispitana njihova keramička svojstva, mjereno je faktori trenja te je mjereno trošenje u radu s diskom kočnog sustava. Također, usporedbe radi, ispitana su tribološka svojstva jedne komercijalno dostupne kočnice.

Ključne riječi: tehnička keramika, aluminijska oksidna keramika, cirkonijska oksidna keramika, kočna pločica, klizno trošenje.

## **SUMMARY**

Materials based on technical ceramics are widely used in many technical solutions and designs. Still, the field of exploration of properties and the use of ceramic materials has not been fully explored. The most widely used application is in situations where high mechanical loads, high temperatures and corrosion of the surrounding media are dominated. Precisely because of the favorable behavior in such conditions lies the potential usage of ceramic materials in the tribo system such as a brake disk - brake pad where the processes of strong sliding wear prevail. In this paper, samples of monolithic alumina and composite alumina - zirconia ceramics with different amount of constituents have been produced and their ceramic properties tested, friction factor was measured, and brake wear was recorded. Also, in comparison, the tribological properties of a commercially available brake pad has been tested.

Key words: technical ceramics, alumina, zirconia, brake pads, sliding wear.

## 1. UVOD

Problemi trošenja materijala prisutni su u svakom dinamičkom kontaktu dijelova. Ponekad je trošenje poželjno i pri konstrukciji dijelova vodi se računa o tome koji dio bi se trebao trošiti više, a koji manje. Različiti su mehanizmi kojima dolazi do trošenja, shodno tome pri proračunavanju dijelova jedan od najvažnijih koraka je odabir materijala koji najviše odgovara zadanoj situaciji i zadanom problemu.

Da bi se što više konkretizirali zahtjevi i kriteriji pri izboru materijala, nužni su odgovarajući kvantitativni pokazatelji. Pritom se žele odabrati takve veličine kakvima bi se što cjelovitije i pouzdanije mogla provesti usporedba materijala i konačan izbor. Kvantitativni pokazatelji su svojstva materijala. Nažalost, često nedostaju ili se, pogrešno pridružuju zahtjevima za proizvod i materijal. Stoga se u praksi, pri odlučivanju o materijalu, rado priklanja iskustvu i subjektivnim procjenama [1].

Jedan od materijala koji pokazuje izvrsna, kako konstrukcijska tako i uporabna svojstva, zasigurno je keramika i proizvodi dobiveni od nje. Mnogo je predmeta iz svakidašnjeg života izrađeno od tehničke keramike, od kućnog namještaja i posuđa do dijelova visokosofisticiranih uređaja. Jedan od glavnih predstavnika tehničke keramike je aluminijev oksid kojeg karakterizira visoka čvrstoća, tvrdoća i otpornost trošenju, ali i visoka krhkost. Drugi česti predstavnik zasigurno je cirkonijev oksid kojeg karakterizira visoka žilavost, otpornost na trošenje i koroziju te mala toplinska vodljivost. Njihovom kombinacijom dobije se kompozitna keramika odličnih uporabnih svojstava. Upravo u tim povoljnim svojstvima leži potencijal upotrebe kompozitne aluminij oksid – cirkonij oksidne keramike pri radu u uvjetima kliznog trošenja.

U radu je obrađen postupak dobivanja tehničke keramike s naglaskom na postupak oblikovanja kao jedan od najbitnijih koraka ka dobivanju konačnog proizvoda te su objašnjena svojstva i primjena monolitne aluminij oksidne i cirkonij oksidne keramike te njihove mješavine u kompozitnu keramiku. Objašnjeni su procesi trošenja te je naglasak stavljen na klizno trošenje tribosustava disk – kočna pločica kao vrlo čestog predstavnika. Uspoređeni su materijali koji se koriste za izradu kočnih pločica i kočnih diskova. Nakon toga, u eksperimentalnom dijelu rada, pripremljeni su keramički uzorci monolitne i kompozitne keramike te su ispitani raspoloživim metodama.

## 2. MATERIJALI TEHNIČKE KERAMIKE

Keramički materijali su anorganski i nemetalni. U pravilu su oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase te postižu svoja tipična svojstva nakon postupka pečenja, odnosno sinteriranja, pri visokim temperaturama [2].

Prema *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, keramika su svi anorganski, nemetalni materijali koji se podvrgavaju temperaturama višim od 540 °C (1000 °F) prilikom izrade ili upotrebe, a sadrže metalne okside, boride, karbide, nitrde i/ili njihove mješavine [3].

U anglosaksonskim jezicima pojam „ceramics“ obuhvaća i staklo, emajl, staklokeramiku i anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips) [2].

Keramička industrija u Njemačkoj dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu i finu keramiku. Granična veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm. Ako su sastavni dijelovi strukture manji od 0,1 mm i nisu vidljivi okom, neovisno o materijalu, radi se o sitnozrnatoj (finoj) keramici. U sitnozrnatu keramiku spadaju tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice te brusna sredstva na keramičkoj osnovi, dok u grubozrnatu spada opeka i drugi konvencionalni vatrostalni materijali [2].

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode za različitu tehničku primjenu [2]:

- visokokvalitetna keramika definirana je kao visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.
- Konstrukcijska keramika nije normiran termin, a podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna). Preklično isto značenje imaju i pojmovi industrijska i inženjerska keramika.
- Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste za neku aktivnu funkciju (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva)
- Elektrokeramika je također visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici. Pri tome elektrotehnika

rabi njena izolacijska i mehanička svojstva, a elektronika još i feroelektrična, poluvodička i supravodička svojstva, ionsko vođenje te nelinearni otpor.

- Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, glodanje, bušenje).
- Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini tj. u ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi, itd.).

Prema kemijskom sastavu keramika se dijeli na silikatnu, oksidnu i neoksidnu.

Silikatna keramika sastoji se od višefaznih materijala kao što su glina i kaolin, glinenci i talk koji su nosioci silicija. Sinterirani uzorak osim kristalnih faza sadrži i veliki udio staklene faze (>20%) čiji je glavni sastojak silicijev oksid [2].

U ovu skupinu spadaju mnogi proizvodi iz svakidašnjeg života kao što su razni predmeti od porculana, sanitarna keramika, biokeramika (zubne proteze i implantati), keramičke pločice, stolno posuđe,.. [4].

Oksidna keramika podrazumijeva materijal koji se sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida (>90 %). Pri visokim temperaturama sinteriranja nastaje ujednačena mikrostruktura koja je odgovorna za poboljšana svojstva [2].

Aluminijev oksid je najčešći predstavnik tehničke keramike zbog svojih dobrih svojstava kao što su otpornost prema trošenju, dobra električna svojstva, a koriste se i za izradu nakita i u biomedicinske i optičke svrhe [4].

Magnezijev oksid se primarno koristi kao vatrostalni materijal u metaloprerađivačkoj industriji [4].

Cirkonijev oksid koristi se većinom za provođenje iona, poboljšavanje mehaničkih svojstava nekih drugih materijala, u proizvodnji nakita, itd. [4].

Većina keramičkih oksida su izolatori i ne provode električnu energiju, ali nekima od njih provodljivost iona je izvrsna te se mogu koristiti kao poluvodiči ili kao sporedni poluvodiči ovisno o tome kakvog je sastava određena smjesa [4].



Neoksidna keramika kao i oksidna može služiti kao izolator (npr.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ali može služiti i kao električni vodič zbog svoje dobre vodljivosti kao što je posjeduju npr. metalni karbidi, boridi i ostali materijali na bazi ugljika izuzev dijamanta. Neki od predstavnika neoksidne keramike su silicijev karbid, aluminijski nitrid, silicijev nitrid, titan-borid, bor-karbid te bor-nitrid materijal koji ima tri polimorfna stanja, uključujući dvije isostrukturne ugljične polimorije; grafit i dijamant [4].

## 2.1. Dobivanje tehničke keramike

Proizvodi od tehničke keramike mogu se dobiti na više različitih načina, no u suštini svi oni sastoje se od četiri glavna koraka:

- priprave praha,
- oblikovanja,
- sinteriranja,
- završne obrade.

### 2.1.1. Priprava praha

Mnogo je načina za pripravu keramičkog praha, ali svi se mogu svrstati u jednu od tri osnovne skupine ovisno o metodi koja se koristi, pa tako razlikujemo [5]:

- dobivanje mehaničkim putem
- dobivanje kemijskim reakcijama
- dobivanje procesom iz parne faze.

Dobivanje mehaničkim putem koristi se većinom za grubozrnate prahove dobivene iz prirodnih sirovina koji se podvrgavaju čitavom ciklusu postupaka kojima se veličina čestica smanjuje do željene. Završni korak poznat je kao mljevenje kojim se regulira željena veličina čestica. Ovakve metode koriste se većinom za proizvodnju tradicionalne keramike koja ne zahtjeva visokoporozne prahove. Niža cijena u odnosu na druge dvije metode je glavna prednost. Neke od mana su to što se ovim postupcima ne mogu proizvesti prahovi visoke čistoće, mogu ostati nečistoće odnosno čestice dijelova same aparature, i postupak je vrlo neučinkovit, svega 2% energije koristi se za nastanak novih površina [5].

Kemijske metode kao što je sol-gel postupak, nude nekoliko prednosti u odnosu na mehaničke zbog toga što omogućuju izvanrednu kontrolu morfologije čestica i njihove čistoće. Ovakve metode većinom se koriste pri dobivanju visokokvalitetne napredne keramike [5].

Dobivanje praha procesom iz parne faze je najskuplji način dobivanja prahova, ali pruža nekoliko prednosti u odnosu na ostala dva postupka kao što je mogućnost dobivanja čestica praha nanooksida. Ovom metodom mogu se dobiti nano čestice praha veličine od svega nekoliko nanometara [5].

Svim ovim metodama želi se postići što manje čestice praha koje olakšavaju oblikovanje tijekom zgušnjavanja pri visokim temperaturama sinteriranja, time dobivamo veću gustoću pri nižim temperaturama pečenja [5].

### **2.1.2. Oblikovanje keramike**

Polazna sirovina za pripravu keramičkih proizvoda može biti prirodnog i sintetičkog porijekla. Prirodne sirovine (stijene, minerali) u izvornom obliku su neprimjenjive za korištenje stoga se prerađuju u polazne materijale (prahove) definirane čistoće, veličine čestica, raspodjele veličine čestica i heterogenosti. Prednost se daje kemijski pripremljenim materijalima odnosno sintetički pripremljenom prahu koji je nastao u visoko kontroliranim uvjetima gdje je kemijski sastav i raspodjela veličine čestica precizniji. Recepture sintetičkih pripremljenih prahova variraju ovisno o proizvođaču što rezultira rasipanjem svojstava zelenog izratka (sirovca) jednako kao i gotovih proizvoda [6].

Izbor najprikladnijeg postupka oblikovanja keramičkih proizvoda prema zadanim zahtjevima, geometriji, veličini izratka i isplativosti, uvjetuje odabir prikladne sirovine (prema vrsti, čistoći, veličini zrna, specifičnoj površini) i aditiva (pomoćnih sredstava) kao i njihov optimalni omjer [6].

Opća klasifikacija aditiva [2]:

- (anorganska) pomoćna sredstva za sinteriranje,
- sredstva za tečenje,
- plastifikatori,
- učvršćivači.

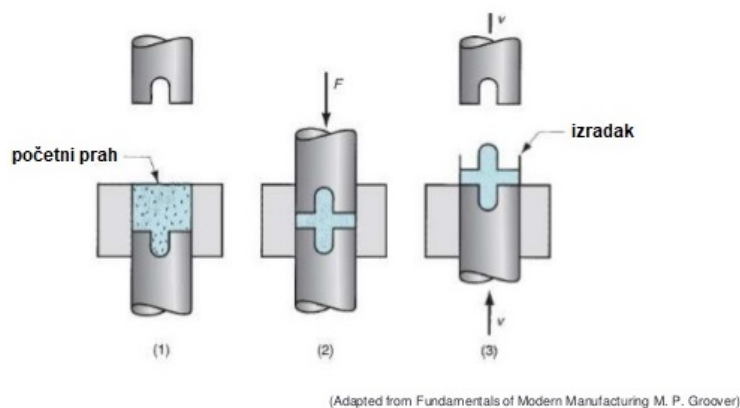
Pod pojmom oblikovanje keramike podrazumijeva se svako mijenjanje oblika tijekom proizvodnje keramičkih proizvoda, a obuhvaća postupke: praoblikovanja (priprava zelenog izratka-sirovca) i oblikovanja (obrada u sirovom stanju tzv. zelena obrada, obrada u pretpečenom stanju tzv. bijela obrada, završna obrada na zadane dimenzije) [6].

Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u sljedeće temeljne skupine:

- prešanje (vlažnost 0-15%)
- plastično oblikovanje (vlažnost 15-25%)
- lijevanje (vlažnost >25%) [2].

### Suho prešanje

Najviše se rabi za izradu masovnih artikala točnih mjera. Pri ovom postupku dobro sipljiv granulat zgušnjuje u čeličnoj matrici koja se profilira prema zahtjevima oblika. Ovaj postupak isplativ je tek pri većim serijama.

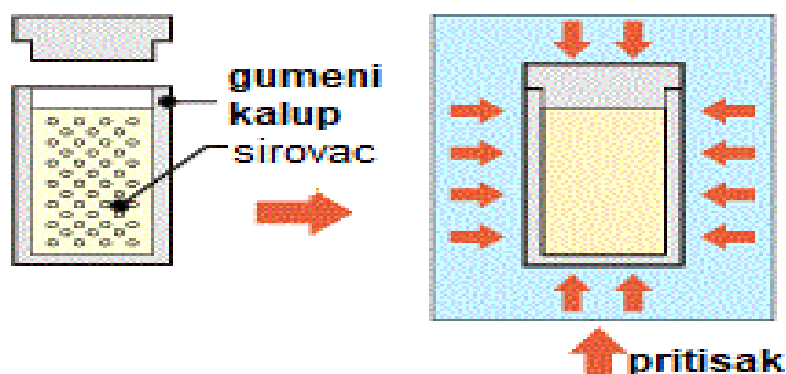


Slika 1. Dvostrano suho prešanje [7]

Utisnuta udubljenja i provrte treba predvidjeti samo u smjeru prešanja. Ovisno o konstrukciji automata mogu se realizirati dijelovi od veličine ploča pa do veličine glave žigice. Mali diskovi ili pločice mogu se prešati do debljine od 0,8 do 1 mm [2].

### Izostatičko prešanje keramike

Ovaj postupak služi za proizvodnju ravnomjerno isprešanih sirovaca pogodnih za daljnju preradu u sirovom stanju.



Slika 2. Izostatičko prešanje [8]

Ovo oblikovanje prikladno je za izradu zahtjevnih prototipova i za izradu maloserijskih proizvoda [2].

### Mokro/vlažno prešanje

Omogućuje oblikovanje izradaka s kompliciranom geometrijom, npr, s bočnim rupama, navojima, utorima i podrezima. Primjenjene mase za ovaj postupak u pravilu imaju vlažnost od 10 do 15%. Loša je činjenica ta da mase za mokro prešanje mogu podnijeti ograničena tlačna naprezanja. Time je ograničen stupanj zgušnjavanja. Nadalje, nužno je sušenje izratka prije sinteriranja [2].

### Ekstrudiranje

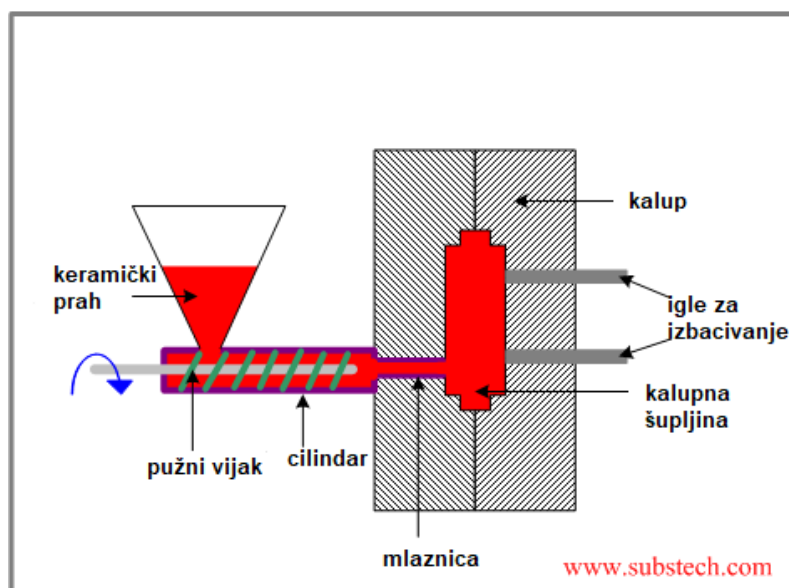
Odvija se pomoću klipova ili pužnih vijaka u vakuumu. Homogena masa se preša kroz prethodno napravljene kalupe što omogućava oblikovanje beskonačno dugih cjevastih oblika. Ovim postupkom mogu se posebno dobro proizvesti rotacijski simetrični dijelovi kao što su cijevi ili osovine. Maksimalna duljina izratka najviše ovisi o sklonosti sirovca izvijanju [2].



Slika 3. Ekstrudiranje keramičkog sirovca [9]

### **Injekcijsko lijevanje**

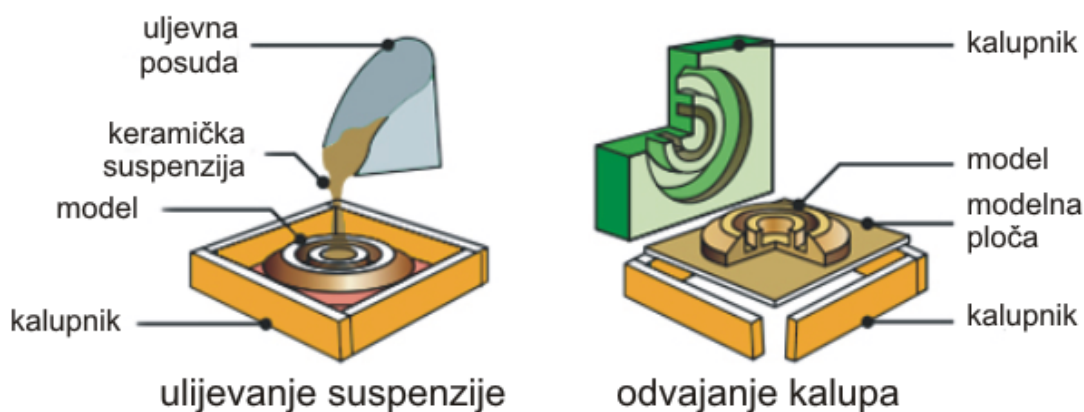
Uglavnom je prikladno za masovnu izradu kompliciranih dijelova. Primjenu ograničuju veliki troškovi alata i skupa veziva (uklanjanje organskih aditiva). Masa punjenja kod velikih strojeva za ovaj postupak iznosi do 70 g. U pravilu treba konstruirati što jednoličnije debljine stijenki do maksimalne debljine od 12 mm [2].



Slika 4. Injekcijsko lijevanje [10]

### Lijevanje suspenzije

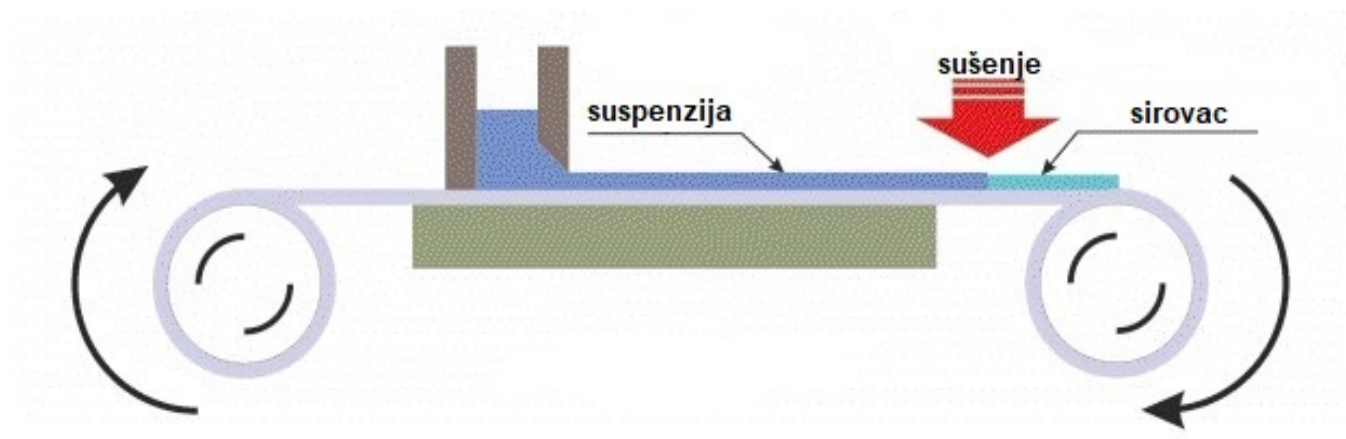
Jednostavna metoda za proizvodnju prototipova i geometrijski kompliciranih dijelova kao i relativno velikih izradaka. Ovim postupkom možemo realizirati vrlo tanke stijenke kao i izratke punih volumena. Pri lijevanju keramičke mase stabilna suspenzija se ulijeva u porozne upijajuće gipsane oblike. Izdvajanjem suspenzijske tekućine stvara se na stijenkama sloj čestica koje u slučaju punog odljevka rastu do konačnog oblika izratka proizvoda. U slučaju šupljeg lijeva suvišna masa se izlijeva nakon dobivanja željene debljine stijenke [2].



Slika 5. Lijevanje keramičke suspenzije [11]

## Lijevanje folija

Ovim postupkom lijevaju se keramičke suspenzijske mase željene duljine s različitim dodacima na trake pogonjene valjcima. Masa kontinuirano curi na traku iz spremnika kroz podesivi otvor kojim se regulira debljina folije. U suprotnom smjeru od tečenja folije struji vrući zrak koji služi za sušenje tako da se na kraju dobiva zeleni izradak. Folija se može namotati i kasnije obrađivati ili direktno rezati, štancati ili kovati. Postupkom lijevanja folija mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine od 0,25 do 1,0 mm. Ovaj postupak dobar je za izradu supstrata, kućišta, kondenzatora i višeslojnih reaktora [2].



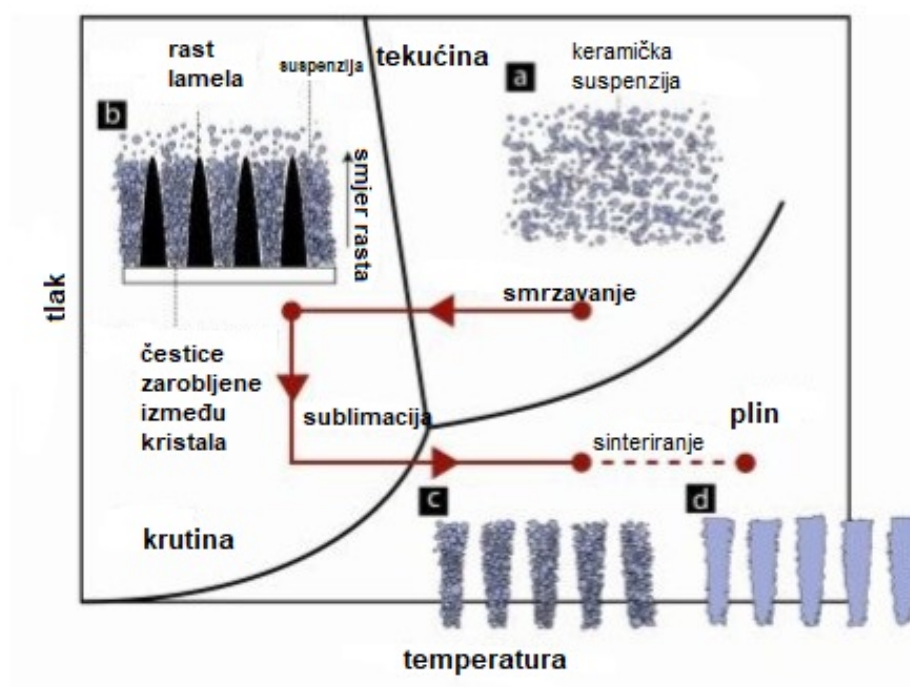
Slika 6. Lijevanje keramičkih folija [12]

## Lijevanje smrzavanjem

Lijevanje smrzavanjem je spajanje porozne strukture skrutnjavanjem otapala pri niskim temperaturama. Ovim postupkom dobiju se jedinstvena struktura i svojstva kakva ne nailazimo kod drugih postupaka, a omogućavaju i primjenu u području stanične keramike koja zahtjeva biokompatibilnost. Podvrgavanjem vlažne mješavine keramike temperaturnom gradijentu, ledeni kristali počinju rasti na jednoj strani suspenzije i rasti s temperaturnim gradijentom. Ledeni kristali će razdjeliti čestice keramike kako rastu kroz suspenziju sljepljujući keramiku. Nakon što skrutnjavanje završi, zamrznuta i sljepljena keramika stavlja se u uređaj za sušenje da se odstrane kristali leda. Nastali sirovac sadrži anizotropne mikropore nastale na mjestima ledenih kristala [13].

Sam proces sastoji se od četiri koraka [13]:

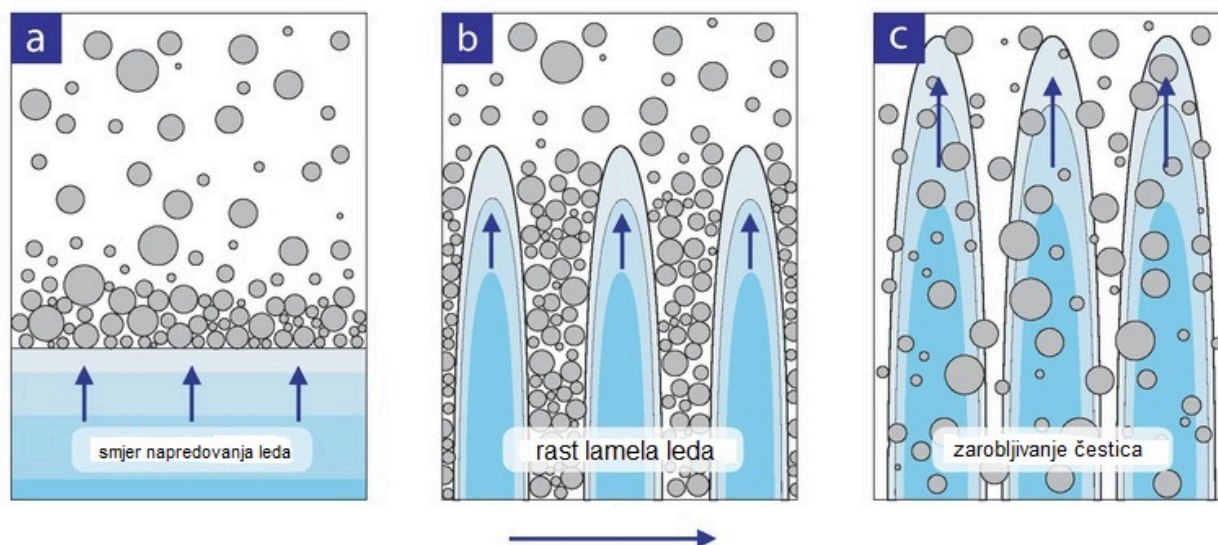
- priprema suspenzije
- kontrolirano očvršćavanje suspenzije
- sublimacija otapala
- sinteriranje sirovca.



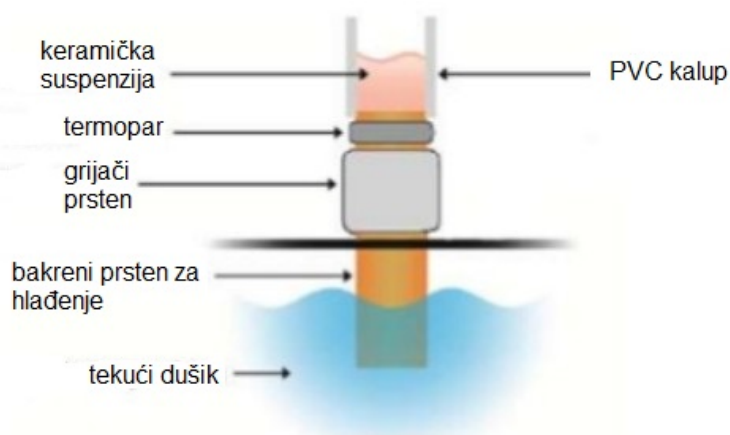
Slika 7. Faze procesa lijevanja smrzavanjem [13]

Lamele leda napreduju direktno u suspenziju i zarobljuju čestice keramike.





Slika 8. Smjer napredovanja lamela leda u suspenziju [14]



Slika 9. Lijevanje smrzavanjem [15]

Mnogi materijali mogu se koristiti za ovaj postupak. Tako se na primjer mogu koristiti aluminijev oksid, hidroksiapatit, titanijev oksid, silicijev nitrid, silicijev karbid, itd [13].

Nakon oblikovanja prije sinteriranja treba odraditi sušenje kako bi se čestice međusobno približile i kako bi se smanjio udio vlage te također treba obaviti uklanjanje odnosno izgaranje

veziva i aditiva koji se dodaju da bi se olakšalo oblikovanje samog sirovca i spriječilo njegovo lomljenje.

### 2.1.3. Sinteriranje

Sinteriranje je jedan od najvažnijih koraka prilikom dobivanja keramičkih proizvoda jer se promjenom njegovih parametara direktno utječe na svojstva konačnog proizvoda. Općenito, tijekom sinteriranja dolazi do spajanja čestica i njihovog međusobnog zgušnjavanja što posljedično dovodi do otvrdnjavanja izratka i dobivanja određenih svojstava.

Tri su najčešća principa sinteriranja:

- konvencionalno sinteriranje,
- mikrovalno sinteriranje,
- sinteriranje plazmom.

Konvencionalno sinteriranje za izvor topline koristi vanjski izvor u obliku grijača. Zeleni izratci se poslože u peć, zatvaranjem vrata regulira se tlak u unutrašnjosti te se podesi željena temperatura te režim ugrijavanja. Atmosfera može biti i inertna ukoliko se koriste neki od zaštitnih plinova. Ovakve peći karakterizira sporo ugrijavanje i dugo trajanje procesa sinteriranja, ali zbog jednostavnosti izvedbe peći još uvijek je najjeftiniji postupak.

Mikrovalno sinteriranje koristi mikrovalove, elektromagnetske valove čija je frekvencija u rasponu od 300 MHz do 300 GHz. Najpoznatija upotreba mikrovalova je u telekomunikacijske svrhe, no mogu se koristiti i za ugrijavanje različitih materijala. Za ovu upotrebu najčešće se koriste mikrovalovi vale duljine između 915 MHz i 2,45 GHz. Dva faktora koja najviše utječu na brzinu ugrijavanja su apsorbirana snaga i dubina prodiranja mikrovalova [16]. Karakteristično za ovaj oblik sinteriranja je to što se toplina generira iznutra prema vani što dovodi do ujednačenog ugrijavanja cijelog izratka. Mikrovalovi pobuđuju gibanje molekula unutar samog materijala. To njihovo gibanje i međusobno dodirivanje uslijed trenja dovodi do povišenja temperature i sinteriranja. U odnosu na konvencionalno sinteriranje ovaj postupak je brži, bolja je kontrola parametara postupka, ali je još uvijek skuplji. Također utvrđeno je da u odnosu na konvencionalno sinteriranje temperature procesa mogu biti i do 400 °C niže [17].

Plazmom potpomognuto sinteriranje karakterizira znatno brže srašćivanje i zgušnjavanje izradaka nego što je to slučaj kod konvencionalnog sinteriranja. U jednom eksperimentu

uzorci su nakon 20 minuta plazmom potpomognutog sinteriranja postigli 74% teoretske gustoće dok su isti uzorci konvencionalno zagrijavani tu istu gustoću postigli nakon 100 minuta. Ovaj postupak također karakteriziraju dostizive vrlo visoke temperature procesa koje mogu ići sve do temperatura taljenja. Postupak je najskuplji od spomenutih i dok je mikrovalnim sinteriranjem moguće ugrijavati velike uzorke, ovaj postupak rezerviran je za uzorke manjih dimenzija [17].

#### **2.1.4. Završna obrada**

Završna obrada provodi se na dijelovima koji su u postupcima oblikovnja i zelene i bijele obrade postigli gotovo konačne mjere. Zbog velike tvrdoće keramičkih materijala koriste se dijamantni alati (slobodno ili vezano zrno). Tako završna obrada uključuje: brušenje, rezno brušenje, honanje, lepanje, poliranje, rezanje vodenim mlazom, pjeskarenje, erodiranje, obradu laserom, a sve s ciljem da se dobije površina preciznijih tolerancija [2].

## 2.2. $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramika

Kemijska i temperaturna stabilnost, relativno dobra čvrstoća, toplinska i električna izolacijska svojstva kombinirana s jako velikom dostupnošću sirovina čine aluminijev oksid vrlo poželjnim za primjenu u inženjerskoj praksi [18].

Aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s najširom primjenom. U primjeni se najčešće koriste sintetički materijali s udjelom aluminijeva oksida u rasponu od 80% do 99%. Izbor materijala određen je tehničkim i ekonomskim kriterijima. Ako materijal ima viši udio aluminijevog oksida, to nužno ne znači da on zadovoljava sve tehničke zahtjeve u primjeni. Također je moguće da aluminijeva oksidna keramika, s jednakim udjelom aluminijeva oksida, ali od različitih proizvođača, ima različita mehanička svojstva. To se pripisuje različitim recepturama praha [2].

### 2.2.1. Dobivanje $\text{Al}_2\text{O}_3$ praha

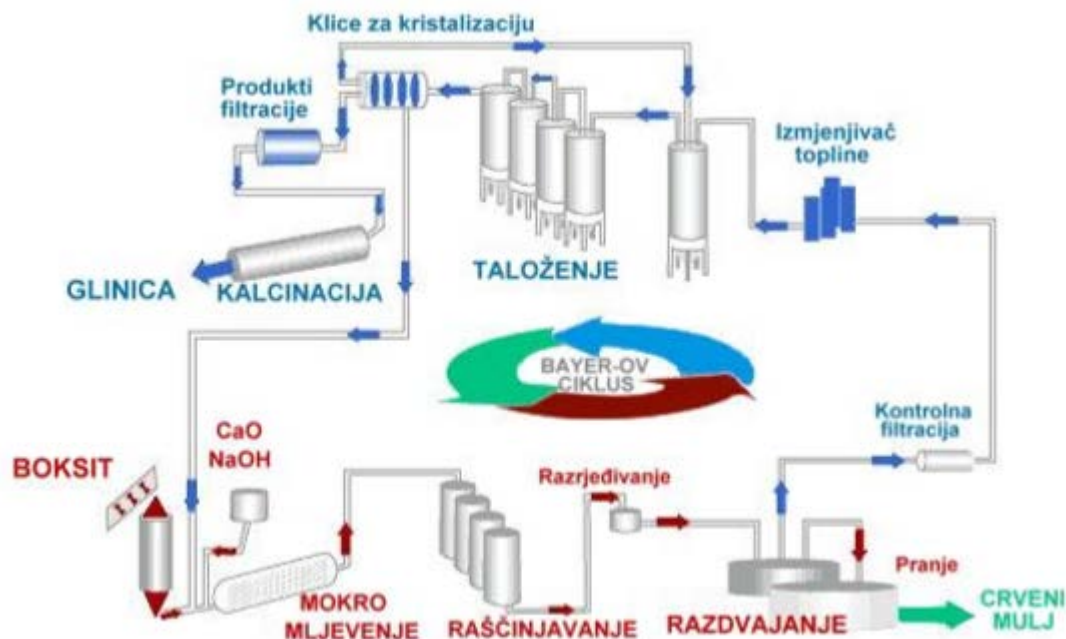
Aluminijev oksid dobiva se iz boksita, prirodne rude koja sadrži različite udjele aluminijevih hidroksida. Čisti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u prirodi se javlja u mineralima kao što su korund i njegovi oblici u obliku dragog kamenja kao što su safir i rubin koji također mogu biti umjetno proizvedeni iz aluminijev oksida [19].

Većina aluminijevog oksida i dalje se proizvodi taljenjem boksita u električnim pećima Bayerovim procesom koji je u uporabi već duže od sto godina.

Bayerov proces je proces rafiniranja aluminijevog oksida iz boksita selektivnom ekstrakcijom čistog aluminijevog oksida otopljenog u natrijevom hidroksidu. Prije samog Bayerovog procesa boksit se melje u prah veličine čestica manjih od 1,5 mm [20].

Osnovni koraci Bayerovog procesa nakon mljevenja su [20]:

- raščinjavanje,
- razdvajanje,
- taloženje,
- kalcinacija.



Slika 10. Shematski prikaz Bayerovog postupka s osnovnim tehnološkim fazama postupka [21]

**Raščinjavanje ili ekstrakcija** je faza u kojoj se crveni mulj (boksitni mulj) dovodi u autoklave gdje se miješa sa vrućom otopinom NaOH. Temperatura i tlak ekstrakcije ovise o svojstvima minerala samog boksita. Većina rude boksita sačinjena je od gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  ili  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), bemita ( $\gamma\text{AlO}(\text{OH})$ ) i dijaspora ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ) [20].

Gibsitov boksit može se ekstrahirati pri temperaturi 135-150 °C pri atmosferskom tlaku i tako nastaje:  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  [20].

Bemit se može ekstrahirati pri temperaturi 205-245 °C pri atmosferskom tlaku i tako nastaje:  $\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  [20].

Dijaspore se može raščinjati pri temperaturi 250 °C ili više pri povišenom tlaku nastaje:  $\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  [20].

Raščinjavanje se provodi u autoklavu, traje oko 8 sati.

Nakon raščinjavanja boksita, u autoklavu zaostaje kruti ostatak tzv. crveni mulj čije su glavne komponentne  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kiseli meta titanat, permutit i ne otopljeni aluminijevi oksihidrati te aluminatna otopina [21].

**Razdvajanjem ili razblaživanjem** provodi se odjeljivanje crvenog mulja iz zasićene aluminatne otopine dekanacijom (taloženjem) u dekanterima (zgušnjivačima). Kemijski aditivi (flokulanti) se dodaju da bi se potpomogao proces taloženja. Temperatura u dekanteru ne smije pasti ispod 95 °C, jer bi već tada ovdje došlo do taloženja  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . U dekanteru se lužina bistri 20 - 24 sata. Ako bi slučajno i došlo do sniženja temperature, odmah se mora povećati kaustični odnos na 2,0 da ne dođe do taloženja. Takav kaustični odnos omogućava da se hidrat ne izlučuje čak i kod 90°C. Crveni mulj se s dna dekantera odvodi u niz posuda za pranje (ispiranje) gdje se višestruko ispiri vodom od zaostale NaOH i potom ispran, deponira na odlagalište (npr. na more u veliku dubinu ili predviđena strogo kontrolirana odlagališta). Aluminatna otopina dobivena dekantacijom kao preliv u dekanteru, ide na filtraciju i kroz niz sigurnosnih filtera u cilju izdvajanja mehanički pristiglih čestica crvenog mulja. Otopina se hladi u izmjenjivačima topline do 55 - 65 °C (pri čemu se istovremeno zagrijava povratna otopina prije uparavanja), razrjeđuje s vodom iz faze ispiranja crvenog mulja i zatim šalje na razlaganje u cilju dobivanja krutog aluminijevog hidroksida [21].

**Taloženje  $\text{Al}(\text{OH})_3$**  provodi se miješanjem otopine aluminata s povratnim  $\text{Al}(\text{OH})_3$  čije čestice služe kao klice za kristalizaciju i na toj osnovi ubrzavaju proces. Razlaganje se izvodi laganim miješanjem i ravnomjernim hlađenjem otopine do temperature od 42 - 46 °C [21].

**Kalcinacija** aluminijevog hidroksida je završna faza u tehnologiji proizvodnje glinice kako po Bayerovom postupku, tako i po bilo kojem drugom postupku za proizvodnju glinice. Proces kalcinacije aluminijevog hidroksida provodi se na povišenim temperaturama u cilju dobivanja nehigroskopskog oksida aluminijskog, pogodnog za elektrolitičko dobivanje aluminijskog – glinice kao  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  [21].

### 2.2.2. Svojstva i primjena

Najznačajnija svojstva gusto sinteriranog aluminijskog oksida su [2]:

- velika čvrstoća i tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost na trošenje i korozijska postojanost pri povišenim temperaturama.

U Tablici 1. dana se neka svojstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramičkih materijala s različitim udjelom čiste aluminij oksidne faze.

Tablica 1. Vrijednost svojstava za oksidnu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiku [2]

svojstvo	simbol	jedinica	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Al-oksidi <90%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Al-oksidi 92-96%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Al-oksidi 99%
<b>FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA</b>					
Gustoća	$\rho$	$\text{g/cm}^3$	>3,2	>3,4	>3,5
Svojna čvrstoća	$R_s$	MPa	>200	>250	>280
Modul elastičnosti	$E$	GPa	>200	>220	220-350
Tvrdoća	$HV$	$10^3$	1200-1500	1200-1500	1200-2000
Lomna žilavost	$K_{IC}$	$\text{MPam}^{1/2}$	3,5-4,5	4-4,2	4-4,2
<b>ELEKTRIČNA SVOJSTVA</b>					
Specifični otpor pri 20°C	$e_0$	$\Omega\text{m}$	$10^{12}$ - $10^{13}$	$10^{12}$ - $10^{13}$	$10^{12}$ - $10^{15}$
Specifični otpor pri 600°C	$e_0$	$\Omega\text{m}$	$10^6$	$10^6$	$10^6$
<b>TOPLINSKA SVOJSTVA</b>					
Srednja toplin. rastezlj. pri 30-600 °C	$\alpha_{30-600}$	$10^{-6}\text{K}^{-1}$	6-8	6-8	6-8
Spec. topl. kapacitet pri 30-600 °C	$C_{p30-600}$	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	850-1050	850-1050	850-1050
Toplinska vodljivost	$\lambda_{30-100}$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	10-16	16-24	16-28
Tipična maks. radna temp.	$T$	°C	1400-1500	1400-1500	1400-1500

Materijali na temelju aluminijske oksida ispunjavaju sve uvjete za primjenu kao izolatori u elektrotehnici. Neka posebna svojstva kao što su savojna čvrstoća, otpornost na trošenje i otpornost na visoke temperature, upućuju na primjene u uvjetima velikih mehaničkih opterećenja [2].

Također zbog povoljnih svojstava i kvalitete ova keramika primjenjuje se u sljedećim područjima [2]:

- industrija sanitarija (brtveni elementi),
- elektrotehnika (izolacijski dijelovi),
- elektronika (supstrati),
- strojogradnja i postrojenja (dijelovi otporni na trošenje),
- kemijska industrija (materijali otporni na koroziju, otporni na visoke temperature, pri visokim temperaturama na pare, taljevinu, trosku, filteri),
- mjerna tehnika (zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenje pri visokim temperaturama),
- medicina (implantati),
- visoke temperature (sapnice plamenika, nosive cijevi grijača).



Slika 11. Primjeri raznih dijelova napravljenih od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike [22]



### 2.3. ZrO<sub>2</sub> keramika

Cirkonijev oksid je kristalni dioksid cirkonija čija mehanička svojstva su vrlo slična onima koja posjeduju metali, a njegova boja odgovara boji ljudskih zubiju. Cirkonijev oksid pojavljuje se u monoklinskoj kristalnoj rešetci (oznake M) stabilnoj ispod 1170 °C, kubičnoj (oznake C) stabilnoj između 2370 i 2680 °C i tetragonskoj (oznake T) stabilnoj između 1170 i 2370°C strukturi. Miješanjem ZrO<sub>2</sub> s ostalim metalnim oksidima, kao što je primjerice magnezijev oksid, kalcijev oksid ili itrijev oksid postiže se velika molekularna stabilnost [23].

#### 2.3.1. Dobivanje ZrO<sub>2</sub> praha

Kemijski element cirkonij (Zr) 18. je element po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Važni izvori cirkonija su cirkon (cirkonijev silikat, ZrSiO<sub>4</sub>) te badeleit (cirkonijev oksid, ZrO<sub>2</sub>). Badeleit je monoklinski mineral cirkonijske oksida, a sastoji se od izduženih kristalica i bubrežastih agregata s radijalno-fibroznom teksturom. Može biti bezbojan, blago obojen ili čak crn. Obično je popraćen hafnijevim oksidom kao nečistoćom. Cirkonijev oksid dobiva se kloriranjem i žarenjem ruda cirkonijske oksida te njihovom razgradnjom uz alkalne okside. Prvi korak jednog od primjenjivanih postupaka sastoji se u kloriranju cirkona u prisutnosti ugljika u visokoj peći (800–1200 °C). Pritom nastaje cirkonijev tetraklorid (ZrCl<sub>4</sub>), koji se zatim destilira, kondenzira te hidrolizira. Na taj se način dobiva otopina cirkonijske oksiklorida, ZrOCl<sub>2</sub>, koji se zatim kristalizira i žari, kako bi se dobio krupnozrnati ZrO<sub>2</sub> [24].

#### 2.3.2. Svojstva i primjena

Cirkonijev oksid u posljednje vrijeme ima sve veće značenje i to zbog svojih jako dobrih svojstava kao što su [2]:

- velika lomna žilavost
- toplinska rastezljivost slična sivim ljevovima
- velika savojna i vlačna čvrstoća
- visoka optornost na trošenje i koroziju
- mala toplinska vodljivost
- vodljivost kisikovih iona
- vrlo dobra tribološka svojstva (prikladno za klizne parove).

Zbog ugradnje stranih kationa u kristalnu rešetku, kod potpuno stabiliziranog cirkonijevog oksida (FSZ- fully stabilized zirconia) zadržava se kubična visokotemperaturna struktura i nakon ohlađivanja. Kod FSZ materijala ne događa se za tehničku primjenu nepovoljna nagla promjena volumena. Djelomično stabiliziran cirkonijev oksid (PSZ- partly stabilized zirconia) ima veliko tehničko značenje. Odgovarajuće vođenim procesom grubozrnata kubična faza s područjima tetragonske faze može ostati metastabilna i pri sobnoj temperaturi. Na taj se način sprječava transformacija u monoklinsku fazu i dolazi do „prednaprezanja“ strukture, što je povezano s povećanjem čvrstoće i žilavosti. Kod polikristalnog tetragonskog cirkonijevog oksida (TZP- tetragonal zirconia polycrystal) može se postići sitnozrnata struktura primjenom vrlo finih prahova i nižih temperatura sinteriranja. Zbog svoje iznimno fine strukture (veličina zrna  $< 100\mu\text{m}$ ) i metastabilne tetragonske strukture, ovaj se materijal odlikuje iznimno dobrim mehaničkim svojstvima, tako da mu čvrstoća može biti veća od 1500 MPa [2].

Izuzetno fina tetragonska kristalna faza u PSZ i TZP pokazuje jedinstveni fenomen u području visokokvalitetne keramike: pretvorba tetragonske faze u monoklinsku može biti zaustavljena tlačnim naprezanjima. Padom tlačnih naprezanja nastupa pretvorba zbog npr. vrhova pukotina ili zaostalih vlačnih naprezanja. Povećanje volumena pod utjecajem kontroliranog tlaka, do kojeg dolazi uslijed pretvorbe kristalne faze, zatvara pukotine, usporava njihov rast ili uzrokuje račvanje. Taj se postupak tehnički naziva transformacijsko ojačanje. Kod PSZ, a naročito kod TZP keramike, to rezultira izuzetno velikom čvrstoćom dijelova koji se mogu primjenjivati do temperature od oko 600 °C. Zbog toga se  $\text{ZrO}_2$  keramici daje prednost prilikom izrade mehanički visokoopterećenih dijelova. Sljedeće posebno svojstvo  $\text{ZrO}_2$  je ionska vodljivost kisika. Taj se fenomen koristi za mjerenje parcijalnih tlakova kisika. Tako je npr. tzv. lambda sonda za reguliranje sustava ispušnih plinova benzinskih motora izrađena od cirkonijeva oksida [2].

U Tablici 2. dane su vrijednosti nekih svojstava djelomično stabilizirane  $\text{ZrO}_2$  keramike.

Tablica 2. Vrijednosti svojstava djelomično stabilizirane (PSZ) ZrO<sub>2</sub> keramike [2]

svojstvo	simbol	jedinica	PSZ (Djelomično stabilizirani ZrO <sub>2</sub> )
<b>FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA</b>			
Gustoća	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	5-6
Svojna čvrstoća	$R_s$	MPa	500-1000
Modul elastičnosti	$E$	GPa	200-210
Tvrdoća	$HV$	10 <sup>3</sup>	1100-1250
Lomna žilavost	$K_{IC}$	MPam <sup>1/2</sup>	5,8-10,5
<b>ELEKTRIČNA SVOJSTVA</b>			
Specifični otpor pri 20 °C	$e_0$	$\Omega m$	10 <sup>8</sup> -10 <sup>13</sup>
Specifični otpor pri 600 °C	$e_0$	$\Omega m$	10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup>
<b>TOPLINSKA SVOJSTVA</b>			
Srednja toplinska rastezljivost pri 30- 600 °C	$\alpha_{30-600}$	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	10-12,5
Specifični topl. kapacitet pri 30- 600°C	$C_{p30-600}$	Jkg <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>	400-550
Toplinska vodljivost	$\lambda_{30-100}$	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1,5-3
Tipična maks. radna temperatura	$T$	°C	900-1600

Osim navedenog keramika na bazi cirkonijevog oksida koristi se za izradu raznih implantata u medicini kao što su primjerice zubni implantati. Također zbog povoljnih svojstava koristi se za izradu ležajeva, oštrica reznih alata i noževa.

Slika 12. Primjeri dijelova od  $ZrO_2$  keramike [25]Slika 13. Zubni implantati od  $ZrO_2$  keramike [25]

#### 2.4. Kompozitna $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ keramika

Kompozitni materijali su materijali sačinjeni od dvaju ili više materijala, primjerice keramike i metalne faze, napravljeni s ciljem da se dobije materijal željenih svojstava., kao što su npr. polimerni materijali ojačani staklenim vlaknima koji se koriste za izradu brodova, automobila, dijelova zrakoplova [3].

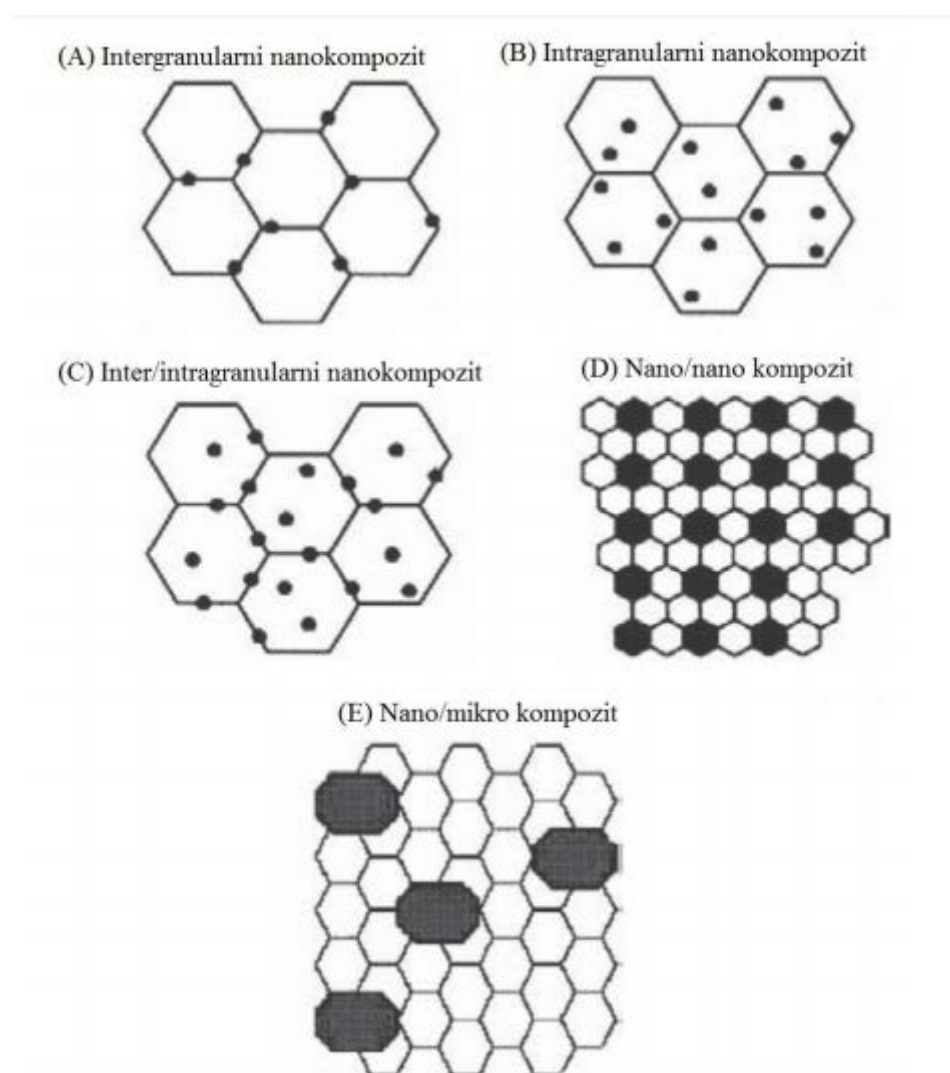
Kompozitni materijali mogu biti keramički, metalni i polimerni ojačani vlaknima ili česticama, a u suštini svi se sastoje od matrice i ojačala čijom kombinacijom dobijemo svojstva kakva nema ni jedna komponenta sama za sebe.

Keramički kompozitni materijali označavaju se oznakom CMC (eng. Ceramic matrix composites) [3].

Oni kompoziti kod kojih keramika ima funkciju matrice nazivaju se kompoziti s keramičkom matricom. Opeke od blata ojačane slamom, koje su se počele proizvoditi još prije 9000 godina, možemo smatrati prvim takvim kompozitima. Beton je pak primjer kompozita u kojem su i matrica (cementni kamen) i ojačanje (agregat) keramički materijali, a pripada skupini kompozita s česticama. Slično kao u proizvodnji betona, miješanjem prahova različitih keramičkih materijala u prvoj fazi proizvodnje, moguće je proizvesti materijal s keramičkom matricom i ojačalom. Kompozitna keramika jest keramički materijal koji se

sastoji od kontinuiranih interpenetriranih mreža dvaju ili više metalnih karbida, nitrida ili oksida. Danas se posebna pažnja pridaje različitim vrstama nanostrukturiranih materijala – materijalima čija su kristalna zrna manja od 100 nm – pa tako i nanostrukturiranim kompozitima. Nanokompozit je kompozitni materijal u kojem barem jedna fazna domena ima bar jednu dimenziju reda veličine nanometra. Sinteza nanokompozita zahtijeva kontrolu difuzije prilagodbom parametara proizvodnog procesa. Naime, nužan je nastanak što većeg broja klica kristalizacije, ali se rast zrna mora značajno ograničiti [24].

Prema svojoj strukturi, nanokompoziti se mogu podijeliti u pet skupina kako je prikazano na slici 14.



Slika 14. Podjela nanokompozita s obzirom na raspored konstituenata [24]

Osnovna razlika između navedenih vrsta nanokompozita je u rasporedu konstituenta tj. u načinu kako se čestice ojačala ugrađuju u matricu osnovnog materijala [24]:

- a) intergranularni (međuzrnati) nanokompoziti: zrna ojačala nanovelikine izlučena su po granicama zrna matrice,
- b) intragranularni (unutarzrnati) nanokompoziti: zrna ojačala nanovelikine nalaze se unutar zrna materijala matrice,
- c) hibridni ili mješoviti inter/intragranularni nanokompoziti: nanofaza ojačala pojavljuje se unutar zrna druge faze, kao i po granicama zrna,
- d) nano/nano kompoziti: obje su faze nanometarskih veličina i disperzirane su jedna u drugoj,
- e) nano/mikro kompoziti: granični slučaj – zrna matrice su manje veličine od zrna ojačala.

Jedan od vrlo kvalitetnih i sve više upotrebljivanih keramičkih kompozita zasigurno je aluminijev oksid ojačan cirkonijskim oksidom.

#### **2.4.1. Svojstva i primjena kompozitne $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ keramike**

Za ovaj se materijal u praksi najčešće koristi naziv ZTA (zirconia toughened alumina). Njegova svojstva najviše ovise o međusobnom omjeru udjela aluminijeva i cirkonijskog oksida, te o vođenju procesa [2].

S malim udjelom cirkonijskog oksida (do volumnog udjela od oko 10%) mogu se u odnosu prema čistom aluminijevom oksidu postići poboljšanja sljedećih mehaničkih i toplinskih svojstava [2]:

- savojne čvrstoće,
- lomne žilavosti  $K_{IC}$ ,
- modula elastičnosti,
- toplinske rastezljivosti.

Kod varijanti materijala s visokim udjelom cirkonijskog oksida može se odgovarajućim vođenjem procesa postići stvaranje pločica u strukturi, što pridonosi poboljšanju svojstava materijala (ZPTA keramika). Ove i druge mjere za optimiranje svojstava čine mogućim neka iznimna svojstva, koja su veća u odnosu prema Y-TZP materijalima (tetragonski cirkonijski oksid stabiliziran itrijem):

- savojna čvrstoća,
- modul elastičnosti,
- toplinska svojstva [2].

U Tablici 3. su navedena neka svojstva kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  keramike s udjelom cirkonijevog oksida do 10%.

Tablica 3. Svojstva aluminij oksid - cirkonij oksidne keramike [26]

svojstvo	simbol	jedinica	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (<10%)
<b>FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA</b>			
Gustoća	$\rho$	$\text{g/cm}^3$	4
Savojna čvrstoća	$R_s$	MPa	700
Modul elastičnosti	$E$	GPa	310
Tvrdoća	$HV$	$10^3$	1500
Lomna žilavost	$K_{IC}$	$\text{MPam}^{1/2}$	3,5
<b>ELEKTRIČNA SVOJSTVA</b>			
Specifični ototpor pri 25°C	$e_0$	$\Omega\text{m}$	$>10^{14}$
<b>TOPLINSKA SVOJSTVA</b>			
Srednja toplin. rastezlj. pri 40-400 °C	$\alpha_{40-400}$	$10^{-6}\text{K}^{-1}$	7,1
Spec. topl. kapacitet pri 30-600 °C	$C_{p30-600}$	$\text{Jkg}^{-1}\text{k}^{-1}$	720
Toplinska vodljivost pri 25-300 °C	$\lambda_{25-300}$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	27-16

Zbog svojih odličnih karakteristika ova kompozitna keramika nalazi svoju sve veću primjenu kako u znanstvenoistraživačkom tako i svakodnevnom životu.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  keramika pogodna je za korištenje u raznim područjima u kojima se očekuje besprijekoran rad i zadržavanje svojstava u ekstremnim uvjetima.

Tako ova keramika nalazi svoju primjenu za [27]:

- zubne implantate,
- rezne oštrice,
- za izradu izolacijskih dijelova elektrokirurških uređaja koji koriste visoku frekvenciju za rezanje tkiva,
- brtve ventila,
- slojeve neprobojnih prsluka,
- dijelove pumpi,
- senzore kisika,
- razne uloške koji se ugrađuju u ljudsko tijelo,
- dijelove proteza potkoljenica, stopala, ruku,
- dijelovi umjetnih zglobova koljena ili kuka koji se ugrađuju u tijelo i trebaju biti netoksični.



Slika 15. Elektrokirurški uređaj [28]

Slika 16. Dio ventila za bušenje nafte  
od  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  keramike [29]Slika 17. Dio ventila od  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$   
keramike [30]



### 3. TRIBOLOGIJA

Gibanje jednog tijela po drugom osnova je funkcioniranja većine mehanizama, bilo umjetno dobivenih bilo prirodnih. Područje znanosti koje se bavi proučavanjem međusobnog djelovanja površina tijekom gibanja i svih popratnih pojava uključujući proučavanje trenja, trošenja, podmazivanja i konstruiranja naziva se tribologija. Uređaji i mehanički sustavi u kojima se dijelovi ne kotrljaju i ne kliču jedan po drugome su rijetki i zbog toga je tribologija ključna i primjenjiva u mnogim slučajevima. Zadovoljavajuće funkcioniranje dijelova uvelike ovisi o trenju, primjerice ležajevi na vratima, ljudski kukovi ili spojevi na mostovima moraju raditi sa što manjim trenjem. Dok je u drugim slučajevima kao primjerice kod kočnica, spojki i sličnih dijelova točno proračunato trenje poželjno. Kad god se jedna površina giba po drugoj doći će do trošenja koje dovodi do oštećivanja jednog ili oba dijela i smanjenja mase. Posljedično takve pojave mogu dovesti do gubitaka uporabnih svojstava dijelova i njihova zakazivanja. Brzo trošenje ponekad je poželjno, kao primjerice kod brušenja ili poliranja gdje želimo kontrolirano potrošiti određeni materijal. Osnovni način za smanjenje trenja i trošenja je podmazivanje dijelova. Sama riječ tribologija prvi puta upotrebljena je u Ujedinjenom kraljevstvu 1966. godine, a dolazi od grčke riječi tribos (grč. *Τρίβειν*) što bi u prijevodu značilo trljati [31].

#### 3.1. Trenje

Prema definiciji trenje je sila ili otpor koja se suprostavlja relativnom kretanju krutih dijelova u dodiru. Djeluje paralelno s dodirnim površinama, a smjer joj je suprotan smjeru relativnog kretanja. Na svladavanje sile trenja kao otpora kretanju bilo koje vrste troši se znatna količina mehaničke energije. U većini slučajeva ono je štetna i nepoželjna pojava te kao posljedica na površinama u kontaktu dolazi do trošenja i zagrijavanja materijala površina [32].

Razlikujemo nekoliko vrsta trenja [32]:

Prema agregatnom stanju tijela u kontaktu:

- trenje među krutim površinama (tzv. vanjsko trenje), koje se dalje prema podmazivanju dijeli na:
  - suho trenje
  - trenje uz podmazivanje

- trenje među dijelovima fluida, odnosno između krutog tijela i fluida.

Prilikom pokretanja tijela razlikuje se [32]:

- trenje mirovanja (statičko trenje, trenje pokretanja) – najveća sila trenja koja prisiljava tijelo da još miruje,
- trenje kretanja (kinetičko, dinamičko trenje) – sila koju je potrebno savladati da bi se održalo stanje relativnog kretanja .

Pri trenju postoje neka pravila koja neki nazivaju i zakonima trenja [32]:

1. trenje je neovisno o površini kontakta krutih tijela.
2. Sila trenja je proporcionalna normalnoj sili između površina.
3. Kinetičko trenje je gotovo neovisno o kliznoj brzini.

Faktor proporcionalnosti koji povezuje silu trenja i normalnu silu zove se faktor trenja i izračunava se prema izrazu [32]:

$$\mu = \frac{F_{tr}}{F_n} \quad (1)$$

Na trenje općenito utječu [32]:

- kemijski sastav materijala
- stanje obrade površine obaju tijela
- sastav okoline
- opterećenje
- brzina kretanja
- način kretanja (pravocrtno, krivudavo, naprijed-natrag,...)
- vrste kontakta (površinski, koncentrirani)
- temperature
- prethodno klizanje po toj površini.

### **Trenje klizanja**

Trenje klizanja nastaje pri gibanju jednog tijela po drugom i predstavlja otpor tom istom gibanju.

Jedan zakon trenja kaže da je trenje neovisno o površini kontakta krutih tijela. Međutim, stvarni dodir dviju površina razlikuje se od prividnoga, geometrijskog [19].

Podrijetlo sile trenja objašnjava se jediničnim događajem koji prati slijed zbivanja od početka do završetka dodira jednog para mikroizbočina. Taj jedinični događaj sadrži tri faze [32]:

- Faza I, u kojoj dolazi do elastične deformacije, zatim plastične deformacije i brazdanja.
- Faza II, u kojoj dolazi do adhezijskog spajanja.
- Faza III, u kojoj dolazi do raskidanja spoja i elastičnog povrata.

Sila trenja prema tome se sastoji od zbroja četiriju komponenata koje su i same zbroj pojedinačnih komponenata koje djeluju na svakom dodiru mikroizbočina:

$$F_t = \Sigma F_1 + \Sigma F_2 + \Sigma F_3 + \Sigma F_4 \quad (2)$$

Gdje je:  $\Sigma F_1$  otpor na elastičnu deformaciju koji je proporcionalan modulima elastičnosti materijala kliznog para

$\Sigma F_2$  otpor na plastičnu deformaciju koji ovisi o granicama tečenja materijala

$\Sigma F_3$  otpor na brazdanje koji ovisi o duktilnosti materijala i o brzini relativnog gibanja

$\Sigma F_4$  otpor na kidanje adhezijskih veza koji ovisi o jačini samih veza između materijala kliznog para [32].

### **Trenje kotrljanja**

Trenje kotrljanja je otpor što se pojavljuje pri kotrljanju kuglica, kružnih ploča, kotača ili valjaka [32].

Općenito vrijedi da je trenje kotrljanja mnogo manje nego trenje klizanja. To je zato što uglavnom izostaju komponente sile trenja koje potječu od brazdanja,  $\Sigma F_3$  i raskidanja adhezijskih veza,  $\Sigma F_4$ , pa približno vrijedi:

$$F_{tr} = \Sigma F_1 + \Sigma F_2 \quad (3)$$

gdje je:  $\Sigma F_1$  otpor na elastičnu deformaciju

$\Sigma F_2$  otpor na plastičnu deformaciju [32].

Neke činjenice koje vrijede za faktor trenja kotrljanja su [32]:

- Sila trenja kotrljanja proporcionalna je sili opterećenja na određenu potenciju koja varira od 1,2 (pri manjim opterećenjima) do 2,4 (pri većim opterećenjima).
- Sila trenja je obrnuto proporcionalna promjeru kotrljajućeg tijela.
- Sila trenja kotrljanja je manja za glatke, a veća za grube i neravne površine, zbog toga trenje opada uhodavanjem.
- Trenje mirovanja je veće od trenja kretanja.
- Ovisnost trenja kotrljanja o brzini je mala (opada s porastom brzine).

### 3.2. Trošenje

Postupni gubitak materijala s površine krutog tijela poradi dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama naziva se trošenje [32].

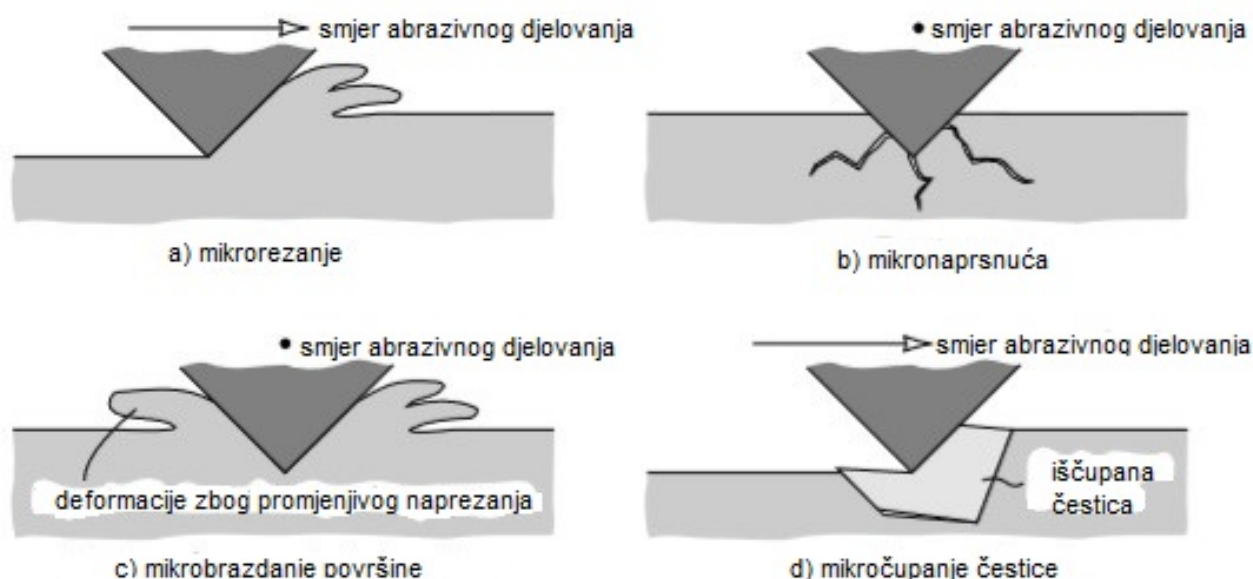
Premda postoji veliki broj primjera trošenja, većina je autora suglasna da su samo četiri osnovna mehanizma trošenja: abrazija, adhezija, umor površine i tribokorozija [32].

#### **Abrazija**

Trošenje istiskivanjem materijala, uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama naziva se abrazija. Može se opisati i kao mikrorezanje abrazivom nedefinirane geometrije oštrice, s dvije faze jediničnoga događaja [32].

Glavni problem u prevenciji abrazivnog trošenja je taj što sam izraz abrazija ne opisuje dovoljno precizno mehanizme trošenja koji su uključeni, a svi imaju drugačije karakteristike. Prvotno se smatralo da je trošenje tvrdim česticama ili izbočinama jednako kao i rezanje alatom, no mikroskopskom analizom utvrđeno je da je proces rezanja samo aproksimiran najtvrdom česticom i da su mnogi drugi mehanizmi koji indirektno utječu uključeni. Tvrd

čestica ili izbočina može trošiti mekši materijal mikrorezanjem, mikronaprsnuća, čupanjem čestica ili mikroumora [33].



Slika 18. Mehanizmi abrazivnog trošenja [33]

Prvi mehanizam prikazan na slici 18. predstavlja mikrorezanje, klasični model trošenja kod kojeg tvrđa čestica ili izbočina istiskuje mekši materijal. Trošeni materijal odlama se u obliku trošene čestice. Kad je trošeni materijal krhk, kao primjerice keramika, na trošenoj površini mogu se pojaviti lomovi. U ovom slučaju otkrhnuta čestica posljedica je širenja mikropukotine. Prilikom trošenja duktilnog materijala ne dolazi do mikrorezanja i trošena površina se konstantno deformira što dovodi do odlamanja čestice kao posljedice mikroumora. Zadnji navedeni mehanizam predstavlja mikročupanje čestice mekšeg materijala. Ovaj oblik abrazivnog trošenja javlja se većinom kod keramičkih materijala koji imaju slabe veze između zrna koja u cijelosti ispadnu vani [33].

## Adhezija

Ako dvije klizne površine nisu zadovoljavajuće odvojene sredstvom za podmazivanje dolazi do neizbježnog adhezivnog trošenja kojeg karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju, a zbog procesa zavarivanja krutih faza [32,33].



Slika 19. Faze adhezivnog trošenja [33]

Jedinični događaj adhezije može se opisati u tri faze [32]:

Faza I u kojoj dolazi do nastajanja adhezijskog spoja različitog stupnja jakosti na mjestima dodira izbočina.

Faza II koju karakterizira raskidanje adhezivnog spoja. Čestica trošenja ostaje spontano nalijepljena na jednom članu kliznog para.

Faza III u kojoj dolazi do eventualnog otkidanja čestice. Oblik čestice trošenja ovisi o uvjetima, a uglavnom je listićast.

### Umor površine

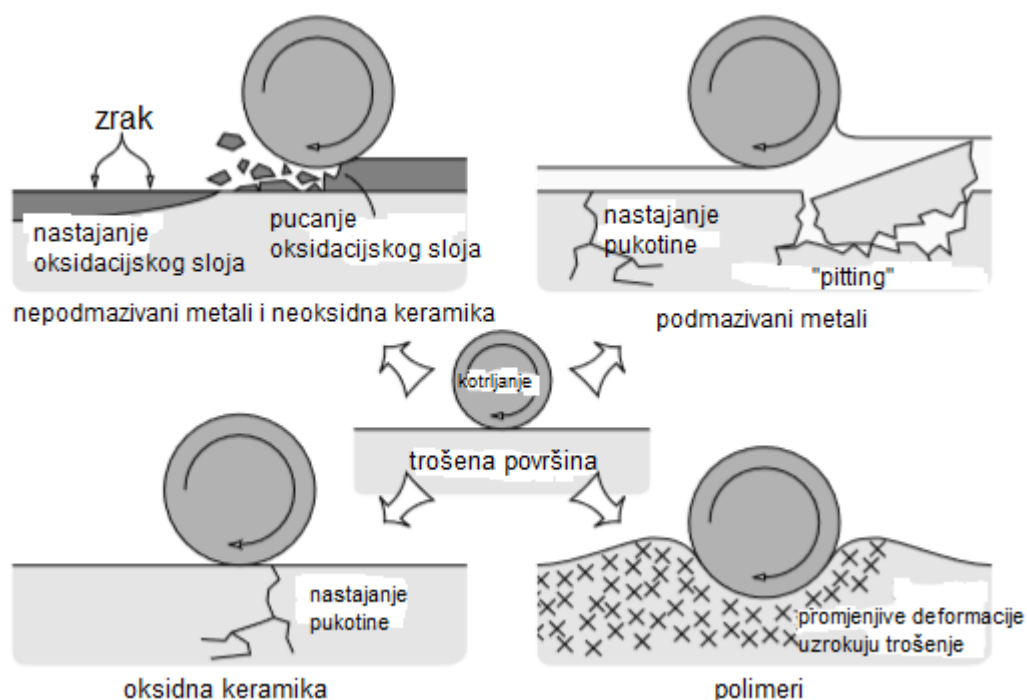
Termin umor površine većinom se koristi u literaturi kao tehnički izraz za oštećenje površine uzrokovano promjenjivim cikličkim naprežanjem. Odnosi se na inicijalna oštećenja glatkih površina i često se koristi u kontekstu kotrljajućih ležajeva [33].

Jedinični događaj prikazuje se trima fazama [32]:

Faza I u kojoj dolazi do stvaranja mikropukotine, a događa se redovito ispod površine materijala jer je tu najveće smično naprežanje pri koncentriranom dodiru, tzv Hertzov pritisak.

Faza II u kojoj dolazi do napredovanja mikropukotine koja zatim izbija na površinu.

Faza III koji karakterizira ispadanje čestice trošenja, obično oblika pločice ili iverka što na površini ostavlja oštećenje oblika rupice zbog čega se taj oblik trošenja uobičajeno naziva „pitting“ ili rupičanje.



Slika 20. Primjeri djelovanja umora površine kod različitih vrsta materijala [33]

### Tribokorozija

Tribokorozija ili tribokemijsko trošenje je mehanizam trošenja pri kojemu prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala s okolišem [32].

Jedinični događaj opisuje se s dvije faze [32]:

Faza I u kojoj dolazi do stvaranja ili obnavljanja sloja produkta korozije.

Faza II u kojem dolazi do mjestimičnog razaranja sloja produkta korozije.

### 3.3. Procesi trošenja

Svaki proces trošenja sastoji se od dva mehanizma trošenja ili više njih, koji djeluju istodobno ili u vremenskom slijedu, ovisno o vrsti tribosustava, relativnu gibanju i radnim uvjetima [32].

Prema vrsti elemenata tribosustava, vrsti dodira, načinu opterećenja i obliku relativnog gibanja razlikuju se sljedeći slučajevi trošenja [32]:

- kotrljajuće trošenje,
- udarno trošenje,
- fretting,
- abrazija,
- erozija česticama,
- erozija kapljevnom,
- kavitacija,
- klizno trošenje.

### **Kotrljajuće trošenje**

Ovaj oblik trošenja pojavljuje se pri uzastopnu kotrljajućem dodiru nekonformiranih površina. Relativno gibanje može se opisati kao kotrljanje. Stupanj opasnosti od pojedinog mehanizma trošenja jest [32]:

- umor površine- jako visok,
- abrazija- nizak,
- adhezija- nizak,
- tribokorozija- najniži.

Karakteristični primjeri kotrljanja su: kotrljajući ležaji, zupčanici, kotač / tračnica [32].

Tribološke mjere za izbjegavanje kotrljajućeg trošenja su [32]:

- izbor odgovarajućeg materijala, zadovoljavajuće dinamičke izdržljivosti površine,
- zaštita površie od trošenja,
- omogućivanje uhodavanja,
- odgovarajuće podmazivanje.



## Udarno trošenje

Još jedan proces trošenja u kojemu je dominantan mehanizam umor površine jest udarno trošenje. Relativno gibanje može se opisati kao udarci, a stupanj opasnosti od pojedinog mehanizma trošenja je sljedeći [32]:

- umor površine- jako visok,
- abrazija- srednji,
- adhezija- srednji,
- tribokorozija- najniži.

Karakteristični primjeri ovog oblika trošenja su razni kontakti, releji, dijelovi printera (šampača), ventili, kovački alati i ukovnji, mlinovi, štance [32].

## Fretting (izjedanje)

Ovaj proces trošenja nastaje između dviju prividno čvrsto spojenih površina zbog vibracijskog relativnog gibanja s amplitudama od 50 do 500  $\mu\text{m}$ . To je osobito izraženo kod površina gdje se gibanje prenosi s jednog tijela na drugo preko kontaktne površine [32].

Relativno gibanje se može opisati kao vibracije. Stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja je sljedeći [32]:

- tribokorozija- jako visok,
- umor površine- jako visok,
- abrazija- srednji,
- adhezija- srednji.

Primjeri ovakvog oblika trošenja pojavljuju se u strojevima, spojkama, izmjenjivačima topline, oprugama, valjkastim i kuglastim ležajevima, raznim utorima [32].

## **Abrazijsko trošenje**

Abrazijsko trošenje je istiskivanje materijala tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Karakteristika ove vrste trošenja je prisutnost tvrdih abrazivnih čestica uglavnom mineralnog podrijetla pa se ponekad naziva i mineralno trošenje [32].

Relativno gibanje može se opisati kao klizanje, a stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja je sljedeći [32]:

- abrazija- jako visok,
- umor površine- nizak,
- tribokorozija- najniži.

Primjeri abrazijskog trošenja su radni dijelovi poljoprivredne, građevinske i rudarske mehanizacije, stapne pumpe za mulj, alati za obradu odvajanjem čestica [32].

## **Erozija česticama**

Ovaj oblik trošenja karakterizira gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojemu se nalaze krute čestice. Relativno gibanje može se opisati kao strujanje [32].

Opasnost od pojedinih mehanizama trošenja je sljedeća [32]:

- abrazija- vrlo visoka,
- umor površine- visoka,
- tribokorozija- najniža.

Sam jedinični udar sastoji se od dvije faze i to: upada krute čestice pod određenim kutom i njenog trenutnog sudara s trošenom površinom, te odbijanja te iste krute čestice uz prateće razaranje površine otkidanjem dijelića materijala u obliku čestice. Ovisno o kutu udara čestica, podjednako opasni mogu biti mehanizmi abrazije i umora površine [32].

Karakterističan primjer ovog oblika trošenja su dijelovi poput pumpi za mulj, pjeskarilice, cjevovodi za transport zrnate i praškaste robe [32].

## Erozija kapljevinom

Ovaj oblik trošenja izazvan je strujanjem kapljevine ili plina s kaplicama. Situacija je slična kao pri eroziji česticama, ali bez krute faze. Zato je isključen abrazijski mehanizam trošenja pa ostaje umor površine kao najopasniji mehanizam trošenja. Također, ako se radi o agresivnom mediju prijeti opasnost i od intenzivne tribokorozije. Ako se kapljice gibaju brzinom 100 m/s govori se o eroziji kapljicama i ta je pojava najčešća kod turbinskih lopatica i zrakoplova. Sraz tekućih kapljica koje udaraju u čvrstu površinu pri visokoj brzini je erozija udarom tekućine (erozija mlazom, erozija kapljevinom). Takav oblik prisutan je u cjevovodima kada brzina tekućine prijeđe 2,1 m/s [32].

Relativno gibanje može se opisati kao strujanje, a opasnost od pojedinih mehanizama trošenja je sljedeća [32]:

- umor površine- jako visok,
- tribokorozija- nizak.

## Kavitacija

Kavitacijska erozija nastaje zbog nagle implozije (nagle promjene tlaka) kavitiranog mjehurića koji implodira velikom brzinom, stvarajući visoke lokalne tlakove već u vrlo kratkom vremenu na vrlo malom području. Karakteristika kavitacije je cikličko stvaranje i implozija mjehurića na površini koja je u dodiru s fluidom. Uzrok stvaranja mjehurića je oslobađanje otopljenog plina iz tekućine u području tlaka oko nule ili podtlaka[32].

Opasnost od pojedinih mehanizama trošenja je sljedeća [32]:

- umor površine- jako visoka,
- tribokorozija- niska.

Karakteristični primjeri djelovanja kavitacijske erozije su propeleri, propelerske turbine, centrifugalne pumpe [32].

### 3.3.1. Klizno trošenje na primjeru tribosustava disk – kočna pločica

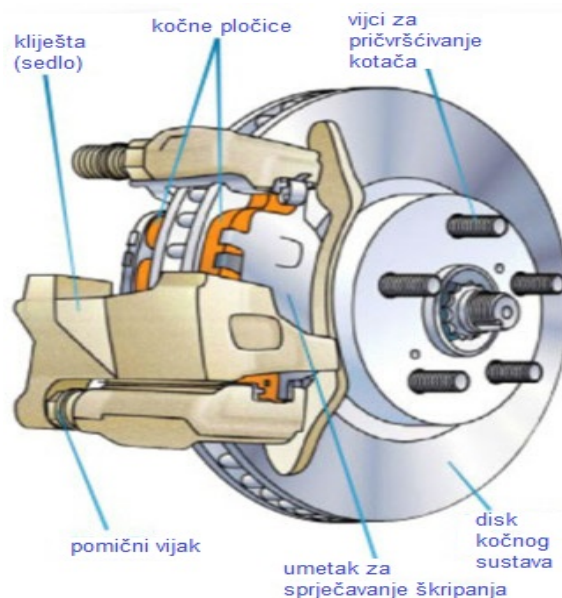
Ovaj oblik trošenja, kao što mu i samo ime govori, događa se uslijed klizanja jednog materijala određenom brzinom po drugom uz ili bez prisustva nekog međusredstva odnosno maziva.

Relativno gibanje može se opisati kao klizanje, a stupnjevi opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja su sljedeći [32]:

- adhezija- jako visok,
- umor površine- srednji,
- abrazija- niski,
- tribokorozija- najniži.

Pokazatelj otpornosti na trošenje je tribološka kompatibilnost materijala odnosno prikladnost za rad u kliznom paru. Karakteristični primjeri ovog oblika trošenja su klizni ležaji, klizne vodilice, vreteno / matica, stap / košuljica, zglobovi [32].

Također jedan od čestih primjera kliznog trošenja je tribosustav disk – kočna pločica na koji nailazimo u gotovo svakom automobilu.



Slika 21. Dijelovi disk kočnice [34]

Dijelovi disk kočnice su: kočni disk, klješta, kočni cilindar s klipom, kočne pločice i nosač. Kočni disk učvršćen je na glavinu kotača s kojim se okreće, dok sedlo miruje i čvrsto je

povezano s podvozjem. U kliještima se nalaze kočni cilindri i klipovi koji pritišću kočne pločice uz kočni disk izazivajući trenje i zaustavljanje vozila [35].

Razlikujemo pune i ventilirajuće kočne diskove, debljina im je 10 – 12 mm ili oko 20 mm kod ventilirajućeg. Dopuštene temperature frikcijskog para kreću se između 400 i 500 °C. Neki diskovi imaju provrte i ovalne utore za brzi odvod vode, a kod nekih se koriste diskovi s radijalnim kanalima za hlađenje. S druge strane kočne pločice najopterećeniji su dijelovi kočnog uređaja i zato se najbrže troše. Izložene su mehaničkom i termičkom opterećenju. Termičko trošenje izaziva strukturnu promjenu frikcijskog materijala (tzv. fejdin), a posljedica je smanjenje trenja, što dovodi do dužeg puta kočenja. Također može doći i do deformacije metalnog dijela disk pločice što ima za posljedicu pojavu vibracija prilikom kočenja [35].

Prednji diskovi i disk pločice izloženi su mehaničkim, dinamičkim i termičkim opterećenjima. Na prednje kočnice odvija se oko 70% ukupne sile kočenja, a na stražnje oko 30%. Iz toga su razloga prednje disk kočnice jače dimenzionirane. Intenzivno kočenje uzrokuje visoke temperature na diskovima:

- 130 km/h ~ 300 °C
- 180 km/h ~ 500 °C
- kod uzastopnog kočenja ~ 800 °C [35].

Intenzivna termička opterećenja izazivaju trajne promjene na disku kočnice, a to su nejednako istrošene kočne površine i deformacije samog diska [35].

Navedeni radni uvjeti dovode do neizbježnog trošenja i diska i kočne pločice, a najzastupljeniji proces trošenja je klizno trošenje.

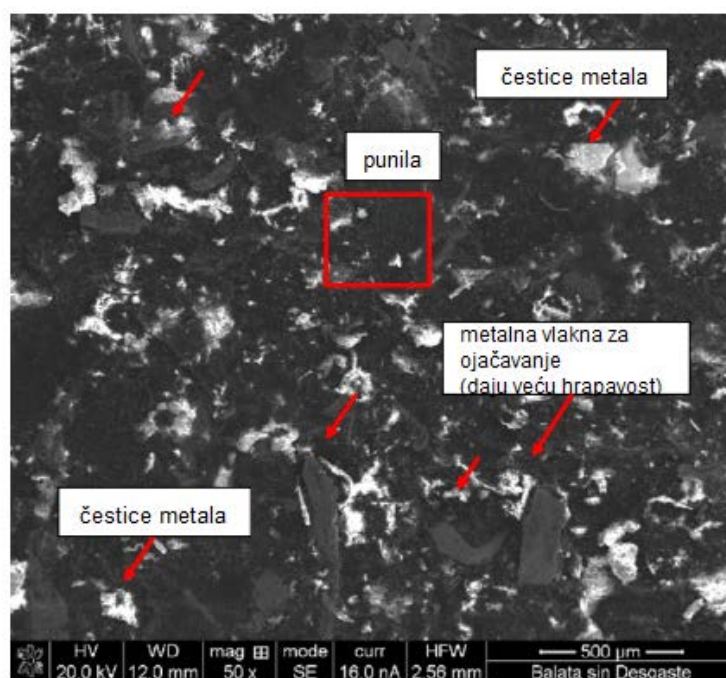
Procesi trošenja kočnih sustava ispituju se dulji niz godina. Klizno trošenje tribosustava u ovom slučaju je nepredvidivo zbog specifičnih i kompleksnih uvjeta nastajanja. Razna promatranja i ispitivanja korištenih kočnih pločica za rezultat su dale isti zaključak. Prilikom kočenja i pritiskanja kočne pločice uz disk ostaju tragovi karakteristični za klizni tribosustav što je vidljivo na slici 23. Tvrdi materijal pritišće i utiskuje se u mekši što također dovodi to mikrorazaranja mekšeg materijala i odlamanja čestica trošenja. Čestice trošenja mogu se uslijed dodatnog pritiska slijepiti ili utisnuti u materijal kočne pločice ili ispasti van sustava.

Sve se više vodi računa i o tim fino trošenim česticama koje slobodno odlaze u prirodu s aspekta zaštite okoliša te se uvode stroga pravila o njihovom dozvoljenom i nedozvoljenom sastavu. Sam trag i količina trošenja ovise:

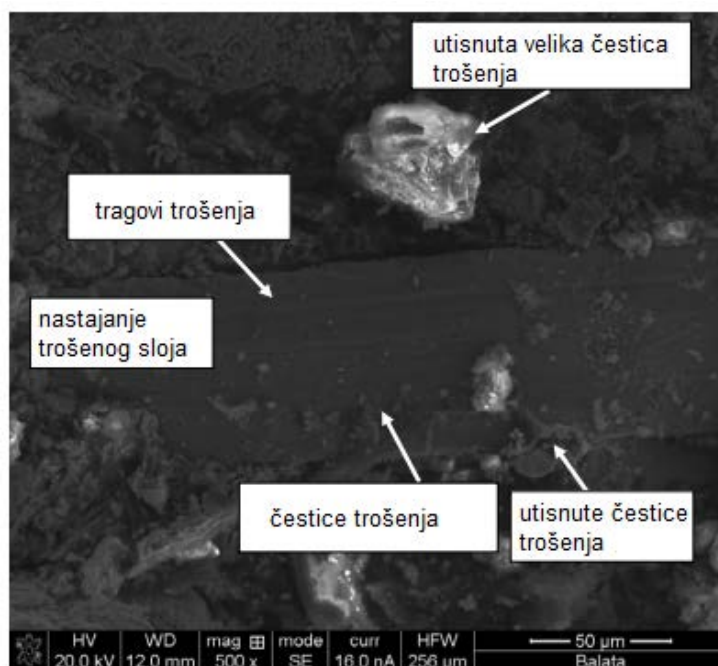
- broju okretaja diska,
- brzini rotacije diska,
- sili pritiska,
- temperaturi koja se razvija,
- faktoru trenja,
- vremenu trajanja samog kočenja.

Potrošene kočne pločice proizvode karakterističan zvuk poznat kao „škripanje ili cviljenje“ te ih je potom potrebno zamijeniti.

Na slikama 22. i 23. prikazan je mikroskopski snimak kočnih pločica prije i poslije procesa kliznog trošenja uz jasno vidljivi trag trošenja.

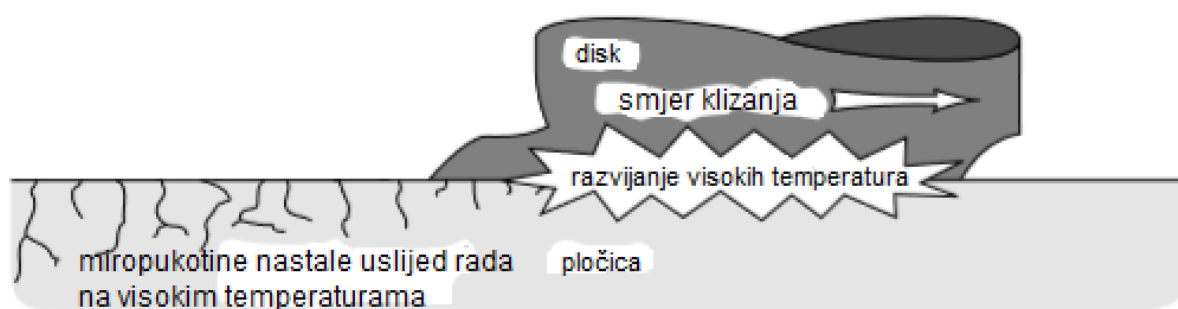


Slika 22. Snimak površine kočne pločice prije procesa kliznog trošenja pod SEM mikroskopom[36]



Slika 23. Snimak površine kočne pločice poslije procesa kliznog trošenja pod SEM mikroskopom[36]

Popratna pojava koja često dolazi uz proces kliznog trošenja je i nastanak mikropukotina uslijed povišenih radnih temperatura. Te pukotine mogu ubrzati proces trošenja i diska i kočne pločice te dovesti do neželjenog zakazivanja kočnog sustava vozila. S tom pojavom u vidu treba paziti prilikom odabira materijala kako pločice tako i diska.



Slika 24. Pojava mikropukotina uslijed povišenih temperatura prilikom kliznog trošenja[33]

#### 4. MATERIJALI ZA IZRADU KOČNIH PLOČICA I KOČNIH DISKOVA

Nakon utvrđivanja radnih uvjeta i uočavanja problema s kojima se određeni mehanički sklopovi i dijelovi u svom radu susreću veliku važnost treba posvetiti odabiru materijala pri konstruiranju proizvoda. Mnogi materijali su se kroz razvoj kočnog sustava koristili za izradu diskova i kočnih pločica. Tako su primjerice nekad korištene kočne pločice s azbestnim vlaknima koje su posjedovale izvrsna svojstva tvrdoće i postojanosti na povišenim radnim temperaturama. Takve pločice danas se ne proizvode i zabranjene su kao i svi proizvodi koji sadržavaju azbest zbog štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje. Njih su zamjenile pločice od sivog lijeva koje su s cjenovnog aspekta najprihvatljivije i pokazuju jako dobra svojstva u radu sa diskom od istog ili sličnog materijala.

Danas se rijetko materijali od kojih se izrađuju diskovi i kočne pločice mogu svrstati u jednu skupinu materijala s obzirom da se radi o čitavom spektru konstituenata koji se dodaju svaki sa svojom svrhom, a sve s ciljem da se postignu što bolji rezultati i svojstva.

Najčešće u upotrebi su bili diskovi i kočne pločice od sivog lijeva, lijevanog čelika s grafitom tipa A (ljuske imaju jednaku raspodjelu i slučajnu orijentaciju) s perlitnom matricom niskog udjela ferita i karbida. Trošenje kočnog tribosustava od sivog lijeva karakterizira proces kliznog trošenja uz jaku abraziju, adheziju i oksidaciju materijala[37].

Razni metalni kompoziti na bazi aluminijske legure također se koriste za izradu diskova i pločica kočnog sustava. Ovi materijali spadaju u skupinu metalnih kompozitnih materijala (MMC eng. metal matrix composites) i upotrebi su već dulji niz godina. Glavna prednost im je što su mnogo lakši od sivog lijeva, ali s druge strane nisu toliko otporni na visoke temperature i većinom se koriste za izradu kočnih dijelova za stražnje kotače koji su manje opterećeni od prednjih prilikom kočenja [37].

U tablici 4. dana je usporedba nekih svojstava materijala sivog lijeva i kompozitnog materijala na bazi aluminijske legure koji se koriste za izradu kočnog sustava.



Tablica 4. Usporedba svojstava sivog lijeva i kompozita na bazi aluminija od kojih se izrađuju kočni diskovi i pločice [37]

Svojstvo	Jedinica	Kompozit na bazi aluminija	Sivi lijev
<b>Modul elastičnosti</b>	GPa	98,58	89,6-118,58
<b>Savojna čvrstoća</b>	MPa	337,806	213,714-268,866
<b>Gustoća</b>	g/cm <sup>3</sup>	2,74	7,113
<b>Toplinska provodljivost</b>	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	181	47,2

Sve u svemu aluminijev kompozit nije najbolje rješenje za izradu dijelova za kočnice, s jedne strane smanjuje ukupnu masu, a s druge je skuplji i ne pokazuje zadovoljavajuća i bolja svojstva od sivog lijeva u ovoj upotrebi [37].

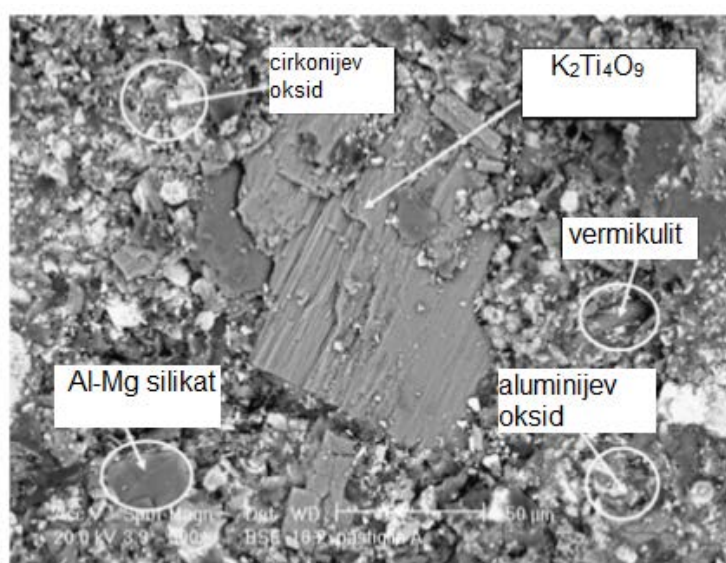
Moderniji, sportski i skuplji automobili današnjice imaju diskove i kočne pločice načinjene od kompozitnih materijala kao što su ugljičnim vlaknima ojačani materijali s dodacima keramičkih materijala. Gustoća im iznosi 2,2 - 2,4 g/cm<sup>3</sup> što je znatno niže od većine drugih materijala pogodnih za ovu namjenu. Glavni nedostatak im je još uvijek poprilično visoka cijena, ali zato pokazuju izvrsna uporaba svojstva i visoku otpornost na trošenje tako da je za očekivati da će ovi materijali pronalaziti svoju sve veću primjenu [37].

Analize komercijalnih kočnih pločica i diskova za rezultat su dale čitav niz materijala i elemenata koje se u njima nalaze. Tako su u tablici 5. prikazane vrste materijala dobivene EDXS analizom jedne vrste komercijalno dostupnih kočnih pločica i diskova.

Tablica 5. Vrste materijala i njihov maseni udio u kočnoj pločici [38]

Materijal	Svrha	Maseni udio [%]
Cirkonijev oksid	abraziv	31
Silikati aluminija, Magnezija i cirkonija	ojačavalo i abraziv	9,5
Niskougljični čelik	ojačalo	8
Bakar	provod topline, podmazivanje pri visokim temperaturama	7,5
Barij	ispuna	5
Vermikulit	ispuna	6
Kalijev titanat	lubrikant	5
Kalcijev karbonat	ispuna	2,5
Kositar	lubrikant	2,5
Cink	ojačalo	2
Aluminijev oksid	abraziv	3
Željezov sulfid	lubrikant	0,5
Smola, grafit		ostatak

Na slici 25 prikazan je mikroskopski snimak površine kočne pločice s označenim najzastupljenijim konstituentima.



Slika 25. Površina komercijalne kočne pločice pod mikroskopom [38]

Sa slike 25. i iz tablice 5. jasno je vidljivo koliko se vrsta materijala koristi za izradu tribosustava disk – kočna pločica.

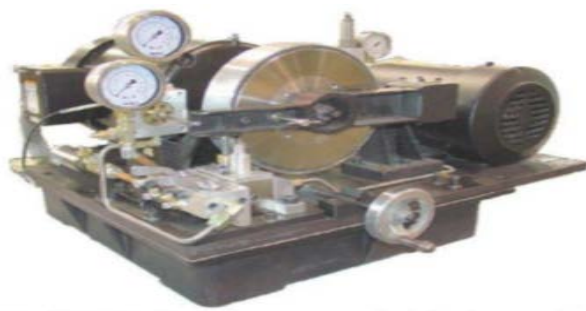
#### 4.1. Načini ispitivanja tribosustava disk – kočna pločica

Mnogo je načina ispitivanja materijala prije nego se upotrijebe za izradu proizvoda kao što su primjerice test stlačivanja, mjerenje tvrdoće, mjerenje toplinske provodljivosti, ali da bi se konačni proizvod ispitao treba koristiti uređaje kojima se postižu uvjeti slični eksploatacijskim.

Kako bi se smanjili troškovi i povećala kvaliteta proizvoda razvijene su različite metode ispitivanja. Od masivnih automatski kontroliranih inercijskih dinamometara do malih senzora i uređaja. Dobiveni rezultati različitih metoda razlikuju se značajno i podaci o trenju snimani na jednom uređaju ne moraju odgovarati podacima na drugom uređaju [37].

Nekoliko laboratorijskih metoda je razvijeno. Uglavnom sve uključuju primjenu sile, stvaranje dodira i mjerenje momenta. Kod nekih je brzina vrtnje konstantna dok kod drugih brzina raste i pada kao i opterećenje [37].

Jedan od testova je procjena i praćenje utjecaja trenja skraćeno FAST (eng. The Friction Assessment and Screening Test) koja je razvijena 60tih godina prošlog stoljeća u kompaniji Ford. Koriste se mali uzorci, veličine otprilike  $6,35 \text{ mm}^2$ , koji se povlače po obodu ispitnog prstena pri konstantnom momentu u trajanju od 90 min. Ovaj način ispitivanja, čiji uređaj je prikazan na slici 26 nedovoljno dobro oponaša stvarne uvjete na cesti te se ispitni prsten brzo može potrošiti. S druge strane veliki pritisak koji se generira prilikom ispitivanja (zbog male kontakte površine) ukazuje na problem tzv. fejdinga i vremena nakon kojeg će do njega doći [37].



Slika 26. Uređaj za FAST metodu ispitivanja [39]

Sljedeći način ispitivanja koristi uređaj prikazan na slici 27 koji se na engleskom jeziku zove *The Chase Machine*. Uređaj se sastoji od rotirajućeg bubnja i pločice veličine 25,4 mm<sup>2</sup> koja se tlakom pritišće uz unutarnji obod bubnja čiji promjer iznosi 279,4 mm. Mjeri se trenje i trošenje. Trošenje se prikazuje kao gubitak mase i debljine ispitnog dijela. Uređaj se vrti brzinom od oko 1200 min<sup>-1</sup> i opterećenje ide do otprilike 2500 N [37].

Uređaji su danas izvedeni po najvišim standardima te su svi parametri softverski praćeni.



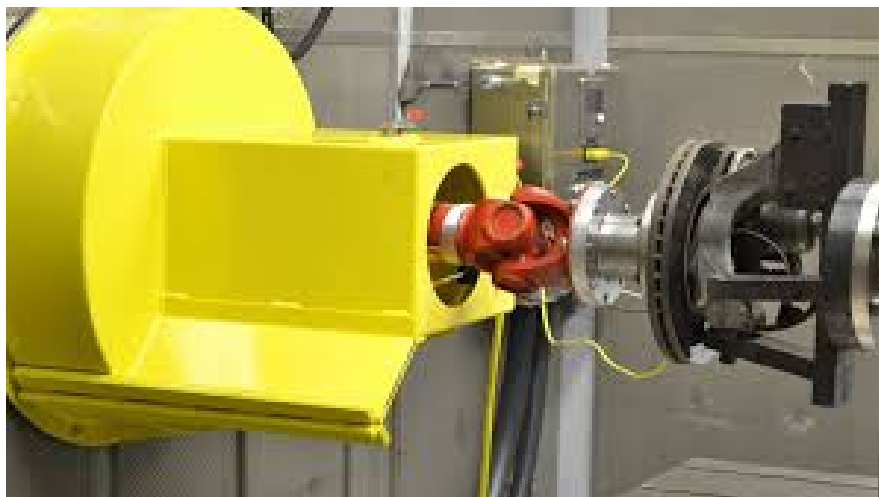
Slika 27. *The chase machine* [40]

Inercijski dinamometar prikazan na slici 28 je uređaj koji koristi jednu ili više osovina preko kojih se vrši opterećenje i postiže energija koja mora biti raspršena po disku i kočnoj pločici tijekom ispitivanja. Ovakvi uređaji znatno se razlikuju po veličini, od onih manjih, namjenjenih za laboratorije, do onih većih koji se koriste za direktno ispitivanje na zrakoplovima. Federalni standard o sigurnosti motornih vozila FMVSS (eng. Federal Motor Vehicle Safety Standard) zahtjeva inercijske dinamometre u punoj veličini[37].

Ovim uređajem mjere se tri glavne karakteristike kočnog sustava [37]:

- učinkovitost,
- tzv. fejdin
- i oporavak.

Učinkovitošću se prikazuje kvaliteta zaustavljanja pri različitim režimima kočenja. Fejding se odnosi na mogućnost brzog usporavanja pri većem broju ponavljanja (do 10) bez potrebe za primjenom veće sile pritiska. Oporavak uključuje dvadeset zaustavljanja pri nižim brzinama i pri sili kočenja nižoj od  $0,586 \text{ N/mm}^2$  [37].



Slika 28. Inercijski dinamometar [41]

Postoje i mnoge druge metode ispitivanja sustava disk – kočna pločica. Ovisno o tome koje svojstvo se promatra i koji rezultati su potrebni konstruiraju se razni uređaji. Tako postoje naprave za mjerenje sile kočenja, koeficijenta trenja, temperature i vibracija koje se razvijaju. Također mnoge pojave kao što su fejding, trošenje i termoelastično ponašanje mogu se promatrati nestandardiziranim metodama. Između standardiziranih i nestandardiziranih metoda može postojati kvalitetna korelacija. Nije uvijek moguće izvršiti standardizirano ispitivanje, nekad je preskupo, a nekad neizvedivo. U tim situacijama koristimo se nestandardiziranim metodama [37].

Svim ovim metodama žele se postići uvjeti i pojave kakvi se javljaju za vrijeme eksploatacije. Najvjerodostojniji pokazatelj stvarnih pojava i trošenja je uporaba proizvoda te njihova naknadna analiza.

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu uzorci monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne keramike s različitim udjelima  $\text{ZrO}_2$  izrađeni su i analizirani.

### 5.1. Priprava uzoraka

U radu su izrađene tri vrste keramičkih uzoraka:

1. monolitna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramika
2. kompozitna keramika s 99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 1%  $\text{ZrO}_2$
3. kompozitna keramika s 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 10%  $\text{ZrO}_2$ .

Za pripravu su korišteni sljedeći komercijalni prahovi koji su dostupni na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu:

- prah visokočistog aluminij oksidnog praha, prosječne veličine čestica 0,5-2  $\mu\text{m}$  , oznaka: Alumina CT 3000 SG, (proizvođač: *Almatis GmbH*, Njemačka),
- prah visokočistog cirkonij oksidnog praha stabiliziranog s 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , prosječne veličine čestica 25 nm, oznaka: 8522QI (proizvođač: *SkySpring Nanomaterials Inc.*, SAD).

Za stabilizaciju suspenzije korišten je tekući disperzant DOLAPIX CE 64 proizvođača *Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken* koji je po svojem kemijskom sastavu poli-metil metakrilat. Njegova količina određuje se prema masi suhe tvari, odnosno izražava se kao postotak mase keramičkog praha te se razlikuje u svakoj od suspenzija.

Za veću čvrstoću sirovaca i gustoću sinteriranih uzoraka što bližu teorijskoj kao vezivo korišten je PVA (polivinil alkohol) proizvođača *Sigma - Aldrich Chemie GmbH*, SAD, oznake: 341584 – 500G .

Procjenjena količina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praha koja bi trebala biti dovoljna iznosila je 288 g, a procjenjena je na temelju veličine posude kugličnog mlina koji se kasnije koristio.

### 5.1.1. Vaganje i priprava sirovina

Za izradu monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike korišteno je 288 g čistog praha aluminijskog oksida. Na temelju toga određena je i masa disperzanta čiji udio na masi suhe tvari kod ovih uzoraka iznosi 0,2 %. Udio disperzanta razlikuje se po uzorcima, a njegov optimalni udio određen je preliminarnim istraživanjima. Svi uzorci su pripremljeni kao 70 %-tna vodena suspenzija što znači da je sadržaj vode 30 %. Maseni udio PVA veziva također je određen preliminarnim istraživanjima te iznosi 0,5% i u toj se količini dodaje u suspenziju.

Vaganje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  keramičkog praha izvršeno je na digitalnoj vagi proizvođača *Tehtnica* model ET – 1111, koja se nalazi u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a prikazano je na slici 29.



Slika 29. Digitalna vaga Tehtnica ET-1111

Druge dvije sirovine, disperzant i PVA izvagane su na analitičkoj vagi proizvođača *Ohaus* model Analytical plus.



Slika 30. Vaganje disperzanta na analitičkoj vagi Ohaus Analytical plus



Slika 31. Vaganje PVA veziva na analitičkoj vagi Ohaus Analytical plus

Vaganje sirovina za ostale uzorke odrađeno je na isti način te su u Tablici 6. prikazane količine konstituenata prilikom priprave svih uzoraka monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  keramike.

Tablica 6. Udjeli pojedinih konstituenata pri izradi uzoraka monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  keramike

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ZrO <sub>2</sub>		DOLAPIX CE		PVA		voda
	64								
	%	[g]	%	[g]	%	[g]	%	[g]	[mL]
Monolitna Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	288	0	0	0,2	0,576	0,5	1,44	120
Kompozitna Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub>	99	285,12	1	2,88	0,3	0,864	0,5	1,44	120
Kompozitna Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub>	90	259,2	10	28,8	1	2,88	0,5	1,44	120



Nakon vaganja sirovina slijedilo je njihovo postepeno miješanje. Prvo se PVA polagano dodavao u hladnu vodu uz konstantno miješanje (Slika 32) do postizanja temperature vode od 80 °C u trajanju od jednog sata do potpunog otapanja PVA u vodi. Za miješanje se koristila magnetska miješalica proizvođača *Biosan* model Intelli-Stirres MSH-300i.



Slika 32. Miješanje PVA u vodi

Otopina se zatim ohladila do sobne temperature te se u nju uz polagano miješanje dodao disperzant DOLAPIX CE 64 i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah (slika 33). Suspenzija se zatim stavila u planetarni kuglični mlin proizvođača *Retsch*, model PM 100 (slika 34). U njemu je suspenzija provela 90 min pri brzini od  $300 \text{ min}^{-1}$ . Karakteristika ovog mlina je ta što se spremnik sa suspenzijom vrti oko centralne i oko svoje osi kako se kuglice koje služe za miješanje ne bi slijepile po njegovu obodu. I kuglice i posuda napravljene su od aluminij oksidne keramike kako ne bi došlo do kontaminacije suspenzije.

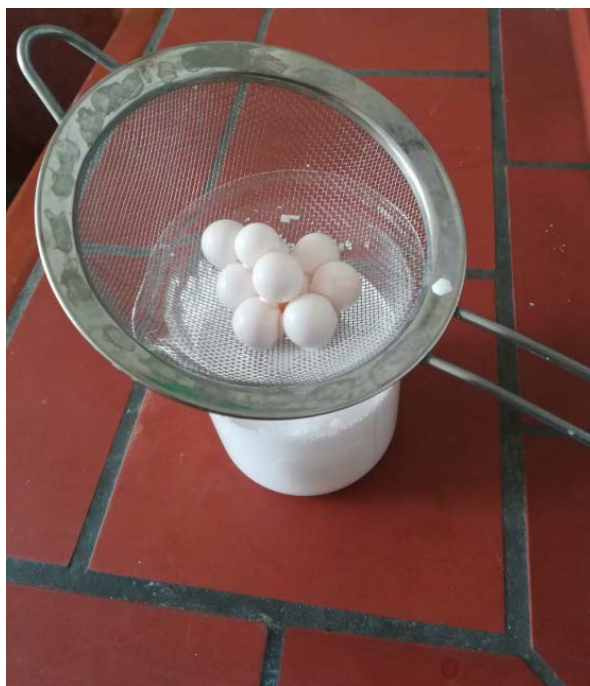


Slika 33. Prebacivanje  
konstituenata u posudu  
planetarnog kugličnog mlina



Slika 34. Postavljanje posude sa  
suspenzijom u planetarni kuglični  
mlin Retsch PM 100

Nakon miješanja u planetarnom kugličnom mlinu, kuglice su se odvojile cijedilom (slika 35) te se suspenzija prebacila u ultrazvučnu kupelj proizvođača *Branson* model 220, prikazanog na slici 36, u trajanju od 15 min kako bi izašli mjehurići koji nastanu tokom miješanja, a stvaraju probleme prilikom sušenja sirovaca jer mogu ostati sitne rupice tj. pukotine te kako bi se razbili prisutni aglomerati, ako ih je bilo.

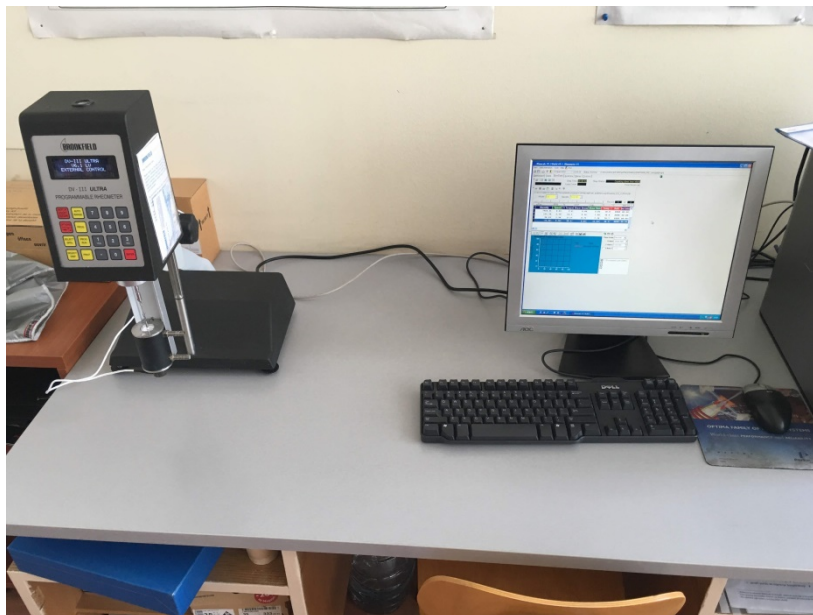


Slika 35. Odvajanje kuglica mlina cijedenjem



Slika 36. Suspenzija u ultrazvučnoj kupelji

Nakon što su suspenzije pripravljene uslijedilo je mjerenje reoloških svojstava viskoznosti i smičnog naprezanja pri različitim brzinama smicanja. Reološka svojstva mjerena su na uređaju *Brookfield DV III- Ultra* prikazanom na slici 37. Podešeni režim bio je da svake 3 sekunde mijenja brzinu smicanja te se ona kreće od  $0 \text{ s}^{-1}$  pa do maksimalne koja iznosi  $180 \text{ s}^{-1}$ , pa opet nazad do  $0 \text{ s}^{-1}$ . Viskoznost se mjeri i bilježi prije svake promjene.



Slika 37. Uređaj Brookfield DV III- Ultra za mjerenje reoloških svojstava fluida

#### ***5.1.2. Lijevanje u kalupe te obrada i mjerenje svojstava sirovca***

Za lijevanje suspenzije korištena su tri gipsana kalupa dostupna na Fakultetu strojarstva i brodogradnje prikazana slikom 38. Unutarnje dimenzije kalupa iznose  $25 \times 25 \times 35 \text{ mm}$ . Prije ulijevanja kalupi su očišćeni i pripremljeni za upotrebu. Suspenzija se zatim polagano ulijevala u sva tri kalupa uz konstantno nadolijevanje zbog skupljanja i upijajućih svojstava gipsa od kojeg su napravljeni kalupi.



Slika 38. Zatvoreni gipseni kalupi sa ulivenom suspenzijom

Suspenzija je u kalupima provela 48 sati te je nakon tog vremena uslijedilo njihovo otvaranje i vađenje sirovaca prikazanih na slici 39. Nakon vađenja i kratkog sušenja sirovci su izrezani na zadane dimenzije koje su nam trebale za daljnja ispitivanja uz pretpostavljeno skupljanje od 10% nakon sinteriranja. Zelena obrada također je uključila i korištenje brusnog papira za dobivanje finije površine koja se ispitivala kasnije.





Slika 39. Vađenje sirovca iz kalupa



Slika 40. Sirovci nakon zelene obrade

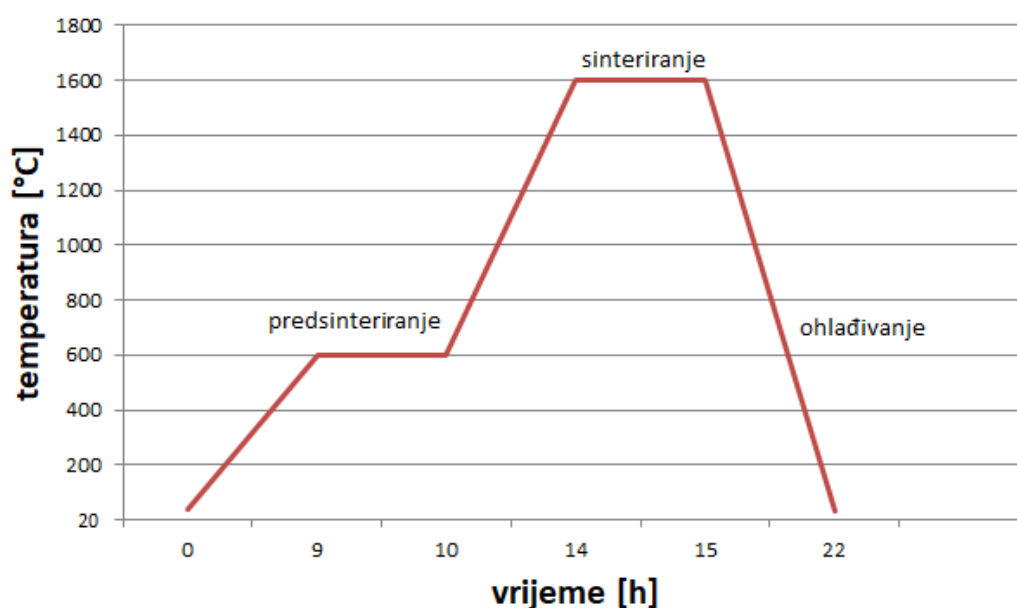
### 5.1.3. Sinteriranje

Prethodno pripremljeni sirovci bili su spremni za sinteriranje. Za sinteriranje je korištena konvencionalna laboratorijska peć proizvođača *Nabertherm* model P310 prikazana na slici 41 koja ima mogućnost zagrijavanja do temperature od 1800 °C.



Slika 41. Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310

Režim zagrijavanja sirovaca prikazan je dijagramom na slici 42, a sastojao se od tzv. predsinteriranja tj. postepenog zagrijavanja do 600 °C brzinom od 1°C/min u trajanju od 9 sati i 20 minuta, te držanja uzoraka na toj temperaturi jedan sat kako bi došlo do izgaranja disperzanta. Nakon toga uslijedilo je daljnje zagrijavanje uzoraka do temperature od 1600 °C brzinom 5°C/min. Taj period trajao je 3 sata i 20 minuta i predstavlja sinteriranje tj. dobivanje konačnog keramičkog proizvoda. Na toj temperaturi uzorci su se držali 1 sat. Sveukupno ugrijavanje je trajalo 14 sati i 40 minuta. Nakon toga uslijedilo je hlađenje koje je diktirala sama peć, a trajalo je otprilike 7 sati.



Slika 42. Režim sinteriranja uzoraka

Sinterirani uzorci prikazani na slici 43 zatim su izvađeni iz peći te su im ponovno izmjerene mase i dimenzije kako bi se utvrdilo skupljanje. Visoke temperature dovode do smanjenja slobodne specifične površine čestica (postupci difuzije, stvaranja taline, fazne transformacije) čime dolazi do zgušnjavanja strukture i smanjenja volumena zbog gubitka vode. Takvo smanjenje naziva se skupljanje i izražava se u postocima. Očekivano skupljanje aluminij oksidne keramike ne bi trebalo prelaziti 15%, dok skupljanje cirkonij oksidne keramike bi trebalo iznositi manje od 25% [2].



Slika 43. Keramički uzorci nakon sinteriranja

Izmjerena je i gustoća sinteriranih uzoraka. Za mjerenje Arhimedove gustoće korištena je analitička vaga za mjerenje Arhimedove gustoće proizvođača *Mettler Toledo Jewelry JP* prikazana na slici 44. Gustoća se određuje pripadajućim računalnim programom, a definirana je standardom ASTM C373-88 (Standardizirana ispitna metoda za određivanje apsorpcije vode, gustoće, prividne poroznosti i prividne specifične težine sinteriranih keramičkih proizvoda, keramičkih pločica i staklenih pločica). Kao medij korištena je voda, a temperatura je iznosila 25,8 °C.



Slika 44. Analitička vaga za mjerenje Arhimedove gustoće Mettler Toledo Jewelry JP



## 5.2. Tribološka ispitivanja

Sinterirani uzorci tako su dimenzionirani s ciljem da ih se može ispitati na uređaju prikazanom na slici 45 koji se nalazi u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, a koje je izrađeno u završnom radu V. Kolareka pod nazivom *Izrada uređaja za utvrđivanje trošenja obloga kočnica*.

Karakteristike uređaja su [42]:

- pokreće ga elektromotor snage 12 V,
- moment pritiska kočne obloge na disk iznosi 11,67 Nm,
- brzina okretanja  $60 \text{ min}^{-1}$ ,
- veličina uzorka 25 x 25 mm.



Slika 45. Uređaj za nestandardizirano ispitivanje kliznog trošenja kočne pločice u radu s diskom

Mjerena je promjena mase uzoraka kao posljedica trošenja nakon 75 okretaja, te nakon 300 okretaja diska. Za mjerenje promjene mase korištena je analitička vaga proizvođača *Mettler Zurich* prikazana na slici 46.



Slika 46. Analitička vaga Mettler Zurich

Također mjeren je i koeficijent trenja sinteriranih uzoraka. Za to je korišten uređaj prikazan na slici 47 koji je dostupan u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje.



Slika 47. Uređaj za mjerenje faktora trenja

Uređaj je prvo trebalo baždariti kako bi se utvrdila konstanta opruge koja se nalazi u uređaju i služi pri mjerenju sile. Postavljeni uteg imao je masu od 2 kg te je pritiskao uzorak na ispitni

prsten normalnom silom  $F_n = 100\text{N}$ . Na temelju rezultata baždarenja i podešene normalne sile te očitane sile trenja  $F_{tr}$  izračunavani su faktori trenja prema sljedećem izrazu:

$$\mu = \frac{F_{tr}}{F_n} \quad (4)$$

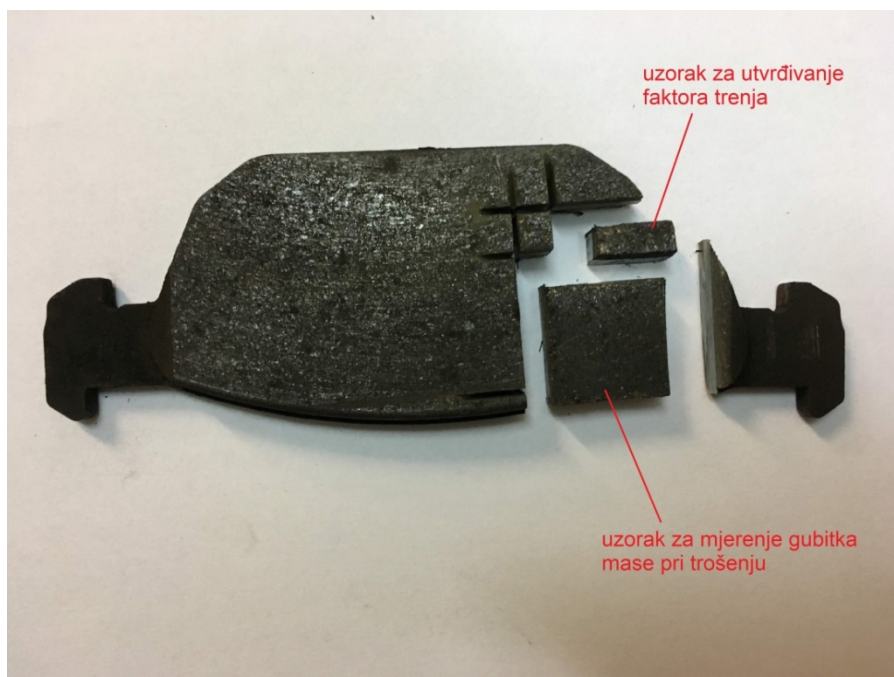
gdje je:

- $\mu$  faktor trenja
- $F_{tr}$  očitana sila trenja
- $F_n$  podešena normalna sila trenja koja iznosi 100N.

Uređajom zadane maksimalne dimenzije uzoraka za utvrđivanje koeficijenta trošenja iznosile su  $17 \times 7 \times 7 \text{ mm}$ .

Također u radu je, usporedbe radi, ispitano klizno trošenje i utvrđen koeficijent trenja komercijalne kočne pločice proizvođača *Galfer S.A.* prikazane na slici 48 koja se primjerice može koristiti u automobilu marke *Opel Vectra*.

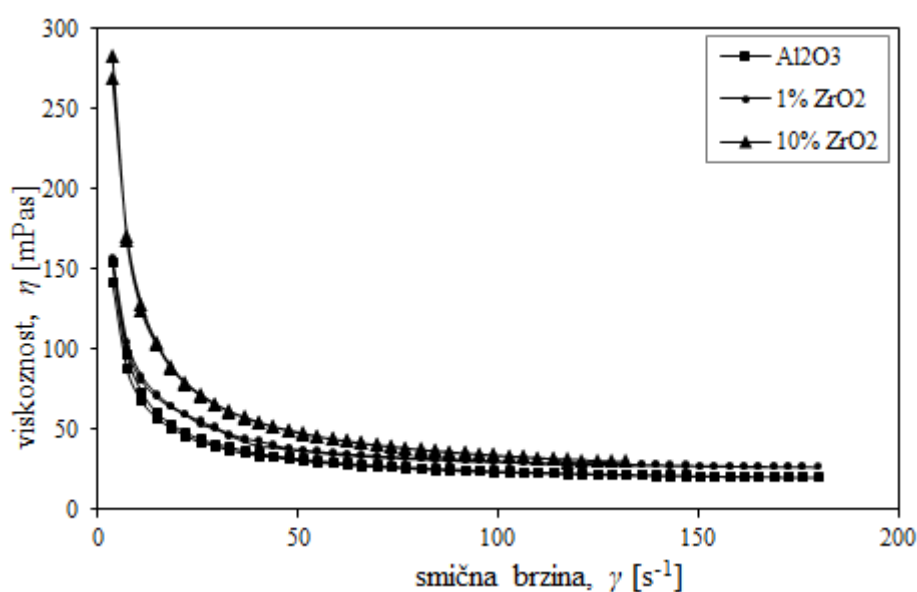
Uzorci su izrezani iz kočne pločice na potrebne dimenzije.



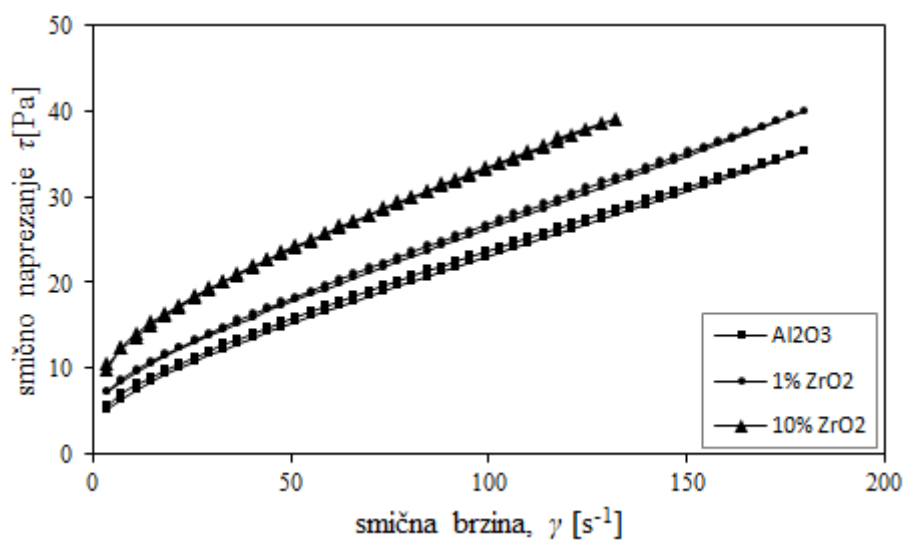
Slika 48. Komercijalna kočna pločica s izrezanim uzorcima za ispitivanje

## 6. ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA

Rezultati mjerenja reoloških svojstava mjerenih rotacijskim viskozimetrom *Brookfield DV III-Ultra* iskazuju se grafovima ovisnosti viskoznosti i smičnog naprezanja o smičnoj brzini i prikazani su slikama 49. i 50.:



Slika 49. Dijagram ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini pripremljenih 70% tih suspenzija



Slika 50. Dijagram ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini suspenzije

Iz dijagrama sa slike 49. vidi se da se viskoznost svih suspenzija mijenja s promjenom smične brzine. Iz toga se zaključuje da se pripravljene suspenzije ponašaju kao nenewtonovski fluidi. Također, s obzirom da se viskoznost sve tri pripravljene keramičke suspenzije smanjuje s porastom smične brzine, zaključuje se da su fluidi pseudoplastični što nije karakteristika primjerice fluida kao što je mješavina škroba i vode koju svrstavamo u dilatantne fluide.

Iz slike 50. vidi se da smično naprezanje kod sve tri suspenzije raste s povećanjem smične brzine. Odnosno da je tijelu s povećanjem brzine sve veći otpor prolaska kroz fluid. Ti rezultati također potvrđuju činjenicu da se radi o pseudoplastičnom nenewtonovskom fluidu.

U tablicama 7., 8. i 9. dane su izmjerene vrijednosti dimenzija prije i poslije sinteriranja te izračunato skupljanje.

Tablica 7. Izmjerene dimenzije uzorka monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike prije i poslije sinteriranja i izračunato skupljanje

Monolitna Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramika				
		duljina	širina	visina
Dimenzije prije sinteriranja [mm]		26,1	27,1	26,1
Dimenzije poslije sinteriranja [mm]		23,0	24,4	23,3
Razlika [mm]		3,1	2,7	2,8
Skupljanje [mm]		0,118	0,099	0,107
Srednje skupljanje uzorka [%]			10,8	

Tablica 8. Izmjerene dimenzije uzorka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ZrO}_2$  keramike prije i poslije sinteriranja i izračunato skupljanje

Kompozitna Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% ZrO <sub>2</sub> keramika				
		duljina	širina	visina
Dimenzije	prije	25,43	25,49	27,22
sinteriranja [mm]				
Dimenzije	poslije	22,8	22,6	24,54
sinteriranja [mm]				
Razlika [mm]		2,63	2,89	2,68
Skupljanje [mm]		0,103	0,113	0,098
Srednje skupljanje				
uzorka [%]			10,48	

Tablica 9. Izmjerene dimenzije uzorka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ZrO}_2$  keramike prije i poslije sinteriranja i izračunato skupljanje

Kompozitna Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% ZrO <sub>2</sub> keramika				
		duljina	širina	visina
Dimenzije	prije	22,58	22,75	13,69
sinteriranja [mm]				
Dimenzije	poslije	20,29	20,34	12,27
sinteriranja [mm]				
Razlika [mm]		2,29	2,41	1,42
Skupljanje [mm]		0,1014	0,1059	0,103
Srednje skupljanje				
uzorka [%]			10,4	

Iz tablica 7., 8. i 9. se vidi da je srednje skupljanje svih uzoraka nakon sinteriranja oko 10 % što je u granicama očekivanog skupljanja te nije došlo do prekomjernog zgušnjavanja uzoraka ili do njihovog pucanja.



Izračunate su i teorijske gustoće glavnih konstituenata i keramika:

$$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,98 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\text{ZrO}_2) = 5,9 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ ZrO}_2) = 0,99 \times 3,98 + 0,001 \times 5,9 = 3,999 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ ZrO}_2) = 0,9 \times 3,98 + 0,1 \times 5,9 = 4,172 \text{ g/cm}^3.$$

U tablici 10. dane su vrijednosti izmjerenih Arhimedovih gustoća nakon sinteriranja te njihova vrijednost u odnosu na teorijsku gustoću izražena postotkom. Također u istoj tablici dane su očitane vrijednosti viskoznosti i smičnog naprezanja pri smičnoj brzini  $\gamma = 51,44 \text{ s}^{-1}$  koja predstavlja smičnu brzinu gravitacijskog lijeva.

Tablica 10. Vrijednosti gustoća uzoraka te vrijednosti viskoznosti i smičnog naprezanja pri smičnoj brzini od  $51,44 \text{ s}^{-1}$  za pripremljene uzorke monolitne i kompozitne keramike

keramika	Arhimedova gustoća [g/cm <sup>3</sup> ]	Teorijska gustoća [g/cm <sup>3</sup> ]	Odnos Arhimedove i teorijske gustoće [%]	Smična brzina $\gamma$ [s <sup>-1</sup> ]	Viskoznost $\eta$ [mPas]	Smično naprezanje $\tau$ [Pa]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,758	3,98	94,4	51,44	31,0945	15,995
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1% ZrO<sub>2</sub></b>	3,734	3,999	93,3	51,44	36,7872	18,3513
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% ZrO<sub>2</sub></b>	3,682	4,172	88,3	51,44	47,2574	24,3092

Iz tablice 10. vidimo da su sve mjerene Arhimedove gustoće niže od teorijskih. Da bi se približili što više teorijskim vrijednostima gustoća, prilikom miješanja suspenzije trebamo optimirati sastav suspenzije ili režim sinteriranja.

Nakon što su svi uzorci pripremljeni te nakon što su utvrđene njihove karakteristike uslijedilo je ispitivanje kliznog trošenja uzoraka u radu s diskom kočnog sustava automobila. Kao posljedica trošenja mjerena je promjena mase uzoraka. U tablici 11. su dani rezultati mjerenja promjena mase uzoraka. Također dana je i promjena mase komercijalne kočne pločice podvrgnute istom režimu ispitivanja. Gubitak mase prikazan je sa predznakom minus (-) dok je porast mase uzorka naveden sa predznakom plus (+).

Tablica 11. Promjene mase uzoraka monolitne i kompozitne keramike nakon ispitivanja kliznog trošenja u radu s diskom kočnog sustava

Uzorak	Masa prije ispitivanja	Masa poslije 75 okretaja diska	Promjena mase nakon 75 okretaja diska		Masa poslije 300 okretaja diska	Promjena mase nakon 300 okretaja diska (u odnosu na početnu masu)	
	[g]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	41,3791	41,3794	+0,0003	+0,0008	41,3802	+0,0011	+0,0027
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1% ZrO<sub>2</sub></b>	47,3887	47,3883	-0,0004	-0,0008	47,3875	-0,0012	-0,0025
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% ZrO<sub>2</sub></b>	18,0385	18,0380	-0,0005	-0,0028	18,0370	-0,0015	-0,0083
<b>Komercijalna kočna pločica</b>	32,8405	32,8351	-0,0054	-0,0164	32,8294	-0,0111	-0,0337

Iz tablice 11. se vidi da uzorak monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike prilikom rada u kliznom paru s diskom od sivog lijeva nije izgubio na masi, nego je njegova masa čak porasla. To znači da se zapravo trošio disk te da su njegove čestice prešle na uzorak gdje su ostale slijepljene što se vidi i na slici 51. gdje se na uzorku jasno vide tamni tragovi čestica diska. Također i na slici 52. ispod uređaja na kojem se vršilo ispitivanje jasno se vide čestice trošenja diska. Uzorci kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike s 1% i 10% ZrO<sub>2</sub> polako su se trošili te je vidljiv njihov mali gubitak mase kao posljedica kliznog trošenja. Najviše od svih su se potrošile komercijalne kočne pločice.





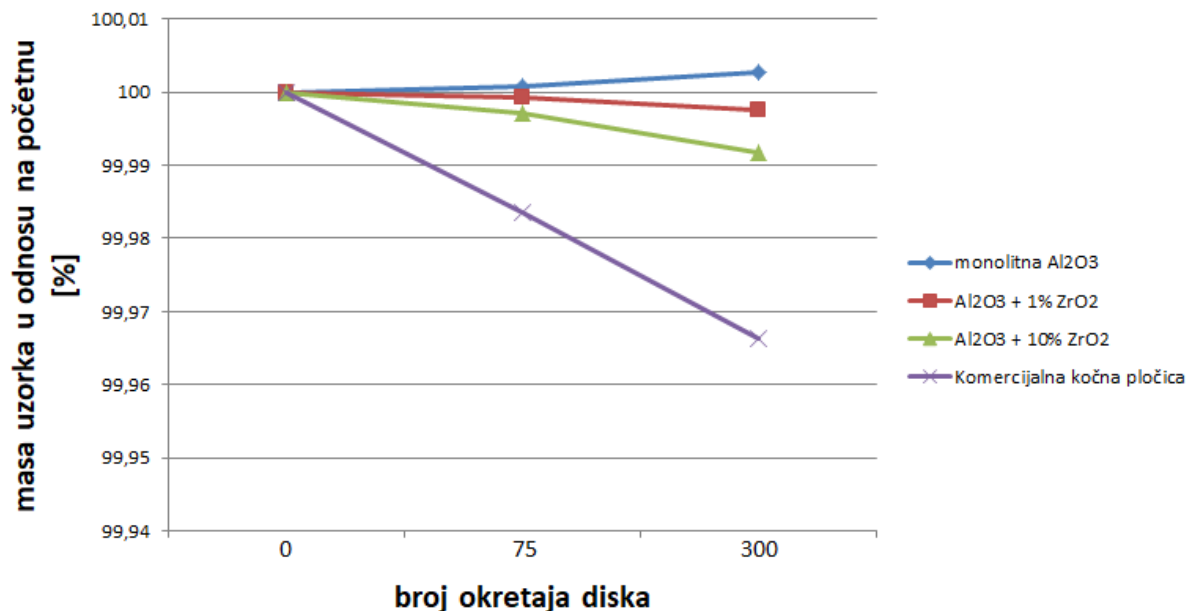
Slika 51. Izgled kontakte površine uzorka monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike



Slika 52. Čestice trošenja ispod uređaja za ispitivanja

Iz toga zaključujemo da je pri ispitivanju monolitne aluminijske oksidne keramike došlo do nepoželjnog trošenja diska, dok s povećanjem udjela cirkonijskog oksida u kompozitnoj keramici dolazi do jačeg trošenja keramičkih uzoraka. Iz toga proizlazi da aluminijski oksid povećava, a cirkonijski oksid smanjuje otpornost na klizno trošenje kompozitne keramike u radu s diskom od sivog lijeva. Svi uzorci su se trošili znatno manje od komercijalnih kočnih pločica, te da bi postigli to željeno trošenje, prema ovim rezultatima trebamo povećati udjel cirkonijskog oksida u uzorcima.

Na slici 53. Prikazana je promjena mase uzoraka s povećanjem broja okretaja diska kao rezultat mjerenja kliznog trošenja prikazanog i u tablici 11.



Slika 53. Dijagram trošenja pojedinih uzoraka

Nakon izmjerenog trošenja, određen je i faktor trenja svakog od uzoraka kao jedan od vrlo bitnih čimbenika rada u kliznom paru.

Uređaj je prvo trebalo baždariti. Nakon što se utvrdilo rastezanje opruge za određene iznose sila, izračunata je konstanta opruge.

U tablici 12 dane su vrijednosti sila i produljenja opruge te izračunate pripadajuće konstante opruge.

Tablica 12. Vrijednosti sila i produljenja opruge te izračunate pripadajuće konstante opruge pri baždarenju uređaja

Sila $F$ [N]	Produljenje $l$ [mm]	Konstanta opruge: $k=l/F$
20	3,1	0,155
30	4,14	0,138
40	6,48	0,162

Utvrđena je srednja konstanta opruge te ona iznosi  $k=0,15$ .

Iz očitanih vrijednosti izračunati su faktori trenja prema izrazu (4). U tablici 13. dani su izmjereni faktori trenja te izračunate srednje vrijednosti za svaki od uzoraka.

Tablica 13. Izmjereni faktori trenja te izračunate srednje vrijednosti za svaki od uzoraka

Uzorak	Mjerenje					Srednja vrijednost faktora trenja
	1.	2.	3.	4.	5.	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,34	0,34	0,38	0,14	0,3667	0,3133
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\%$ $\text{ZrO}_2$	0,142	0,2267	0,1733	0,16	0,21	0,1824
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$ $\text{ZrO}_2$	0,1233	0,19	0,18	0,1733	0,187	0,1707
Komercijalna kočna pločica	0,23	0,22	0,2233	0,24	0,2633	0,2353

Iz dobivenih rezultata vidi se kako se s povećanjem udjela cirkonijevog oksida izmjereni faktor trenja smanjivao. Prema tome da se zaključiti da s povećanjem udjela  $\text{ZrO}_2$  u kompozitnoj  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  keramici dolazi do smanjenja faktora trenja uzoraka. Izmjereni faktor trenja komercijalnih kočnih pločica niži je od čiste monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike, a viši od obje kompozitne aluminij oksid – cirkonij oksidne keramike. Prema tome možemo zaključiti da bi preciznim odabirom udjela konstituenata mogli postići faktor trenja koji je potreban za rad kočnih pločica u radu s diskom kočnica. Pri tome treba imati na umu da se komercijalne kočne pločice, osim keramičkog materijala koji ima funkciju abraziva, sastoje i od drugih konstituenata koji obavljaju neke druge važne funkcije pri kočenju. To se prije svega odnosi na funkciju podmazivanja.

## 7. ZAKLJUČAK

Prema gore dobivenim rezultatima može se zaključiti da se ovako pripremljene suspenzije monolitne aluminijske oksidne i kompozitne aluminijske oksidne i cirkonijske oksidne keramike ponašaju kao nenewtonovski fluidi što je s aspekta reoloških svojstava u ovom slučaju dobro i odgovara očekivanom. Iz rezultata triboloških svojstava zaključuje se da se najmanje trošila monolitna aluminijska oksidna keramika, odnosno u slučaju njenih uzoraka došlo je do prirasta mase i neželjenog trošenja diska, što pri konstrukciji kočnog sustava ne smije biti tako. Uzorci kompozitne keramike s dodatkom cirkonijskog oksida u iznos od 1% i 10% pokazali su veći gubitak mase u odnosu na monolitnu keramiku pri radu s diskom kočnog sustava i djelovanja kliznog trošenja, što je i očekivano budući da cirkonijski oksid ima manju tvrdoću, ali i veću žilavost od aluminijskog oksida. Trošenje je bilo veće što je udio cirkonijskog oksida viši. Svi uzorci pokazali su neznatan gubitak mase u odnosu na komercijalnu kočnu pločicu koja je pokazala najveću promjenu mase. Faktori trenja svih uzoraka također su izmjereni kao nešto niži od faktora trenja komercijalnih kočnih pločica. Iz svega navedenog zaključuje se da se kompozitna aluminijska oksidna – cirkonijska oksidna keramika u ovim omjerima konstituenata ne može koristiti kao materijal kočnih pločica u radu s diskom od sivog lijeva. Kvalitetnom analizom dalo bi se utvrditi točan maseni udio cirkonijskog oksida koji bi bio dostatan i koji bi smanjio tvrdoću uzoraka kompozitne keramike do te mjere koja bi dovela do povoljnijeg kliznog trošenja kočnih pločica. Također može se zaključiti da bi zbog tribološke kompatibilnosti najbolje bilo kao klizni par s kočnim pločicama od ovakvih materijala koristiti i disk od sličnog keramičkog materijala.

## LITERATURA

- [1] T. Filetin, M. Franz, Đ. Španiček, V. Ivušić, Svojstva i karakteristike materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2012.
- [2] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Verband der Heramischen e.V., Brevier Technische Keramik, Zagreb 2005.
- [3] I.J. McColm, Dictionary of Ceramic Science and Engineering (Second Edition), University of Bradford West Yorkshire, Springer Science & Business Media, New York 1994.
- [4] P. Boch, J.C. Niepce, Ceramic Materials Process, Properties and Applications, Iste, London 2007.
- [5] C. Barry Carter, M. Grant Norton, Ceramic Materials Science and Engineering (Second Edition), Springer, New York 2013.
- [6] I. Andrić, Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [7] <https://www.slideshare.net/shunty12/6-processing-of-ceramics-26129717>, preuzeto u travnju 2018.
- [8] <https://global.kyocera.com/fcworld/first/process03.html>, preuzeto u travnju 2018.
- [9] [https://www.ikts.fraunhofer.de/de/departments/structural\\_ceramics/processes\\_and\\_components/shaping/extrusion.html](https://www.ikts.fraunhofer.de/de/departments/structural_ceramics/processes_and_components/shaping/extrusion.html), preuzeto u travnju 2018.
- [10] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=metal\\_injection\\_molding](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=metal_injection_molding), preuzeto u travnju 2018.
- [11] <http://textarchive.ru/c-2289447-pall.html>, preuzeto u travnju 2018.
- [12] <http://www.ltcc.org.pl/about-ltcc/tape-casting/>, preuzeto u travnju 2018.
- [13] S. Deville, Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues, Laboratory of Synthesis and Fonctionnalisation of Ceramics, Cavaillon, 2008.
- [14] <https://en.wikipedia.org/wiki/Freeze-casting>, preuzeto u travnju 2018.
- [15] <https://www.slideshare.net/ivantorres37017/shperise2015presentation-55492145>, preuzeto u travnju 2018.

- [16] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010., 175-189
- [17] D. Lynn Johnson, *Microwave and Plasma Sintering of Ceramics*, Ceramics International, Illinois, 1990. , 295-300
- [18] P. Auerkari, Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics, Technical research centre of Finland, Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Espoo, 1996.
- [19] Alumina, Chemical compound, *Encyclopedia Britannica*, dostupno na: <https://www.britannica.com/science/alumina> , preuzeto u studenom 2018.
- [20] Bayer process, dostupno na: [http://www.idc-online.com/technical\\_references/pdfs/chemical\\_engineering/Bayer\\_process.pdf](http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Bayer_process.pdf) , preuzeto u studenom 2018.
- [21] N. Dolić, *Metalurgija aluminija*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [22] <https://freenewsman.com/2018/05/26/global-high-alumina-ceramic-market-2018-share/>, preuzeto u studenom 2018.
- [23] P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli, An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, Catholic University of Sacred Heart, Institute of Clinical Dentistry, Rome, Italy, *Journal of Dentistry*, 2007., 819-826
- [24] M. Majić Renjo, *Poboljšavanje svojstava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike dodatkom nanočestica  $\text{ZrO}_2$* , Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [25] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11082> , preuzeto u studenom 2018.
- [26] <https://www.maruwa-g.com/e/products/ceramic/ceramic-substrate-2.html> , preuzeto u studenom 2018.
- [27] H. L. Calambas Pulgarin, M. P. Albano, Sintering and Microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  Ceramics, *Procedia Materials Science* 8, 2015., 180-189
- [28] <https://www.dentalaireproducts.com/products/electrosurgery-unit/> , preuzeto u studenom 2018.
- [29] <https://mrceramic.en.made-in-china.com/product/ayGnYwurOIhD/China-Refractory-High-Wear-Resistant-Oil-Drilling-Ceramic-Zirconia-Valve-Seal.html> , preuzeto u studenom 2018.
- [30] <http://www.machiningceramicparts.com/sale-9036818-precision-seal-well-machining-ceramic-parts-al2o3-alumina-zirconia-zro2-valve-sleeve.html> , preuzeto u studenom 2018.
- [31] I. Hutchings, P. Shipway, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials* (Second Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford 2017.

- [32] K. Grilec, S. Jakovljević, G. Marić, Tribologija u strojarstvu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2017.
- [33] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, Engineering Tribology, Butterworth-Heinemann, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
- [34] <https://automotiverepairs.ca/how-a-braking-system-works-on-a-car-or-truck-brake-repairs/> , preuzeto u studenom 2018.
- [35] D. Mikulić, Motorna vozila, Teorija kretanja i konstrukcija, II. izdanje, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica 2016.
- [36] J.R. Laguna-Gamacho, G. Juarez-Morales, C. Calderon-Ramon, V. Velazquez-Martinez, I. Hernandez-Romero, J.V. Mendez-Mendez, M. Vite-Torres, A study of the wear mechanisms of disk and shoe brake pads, Engineering Failure Analysis, 2015., 1-12
- [37] P.J. Blau, Compositions, Functions, and Testing of Friction Brake Materials and Their Additives, Oak Ridge National Laboratory, 2001.
- [38] P.C. Verma, L. Menapace, A. Bonfanti, R. Ciudin, S. Gialanella, G. Straffelini, Braking pad-disc system: Wear mechanisms and formation of wear fragments, Wear, Trento, 2015., 251-258
- [39] <http://pdf.directindustry.com/pdf/link-engineering/fast-dry-friction-test-stand/30769-165911.html> , preuzeto u studenom 2018.
- [40] <http://www.forayco.com/en/product-service/testing-fabrication-equipment/testing-equipment/greening-testing-equipment/201.aspx> , preuzeto u studenom 2018.
- [41] <http://www.linkeng.com/en/products/model-3900-nvh-brake-dynamometer> , preuzeto u studenom 2018.
- [42] V. Kolarek, Izrada uređaja za utvrđivanje trošenja obloga kočnica, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.